



ТАРТУСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

ТОМ XI
ВЫП. 4(42)
Июль 1975 г.

ТАРТУ

ТАРТУСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

ТОМ XI
ВЫП. 4(42)
Июль 1975 г.

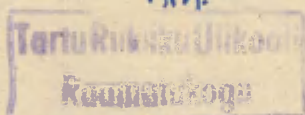
ТАРТУ

Редакционная коллегия:

В.Палым (отв. редактор), Ю.Халдна, И.Кошпель

KUSTUTATUD

Ark.



3625 3575

С о д е р ж а н и е

| | |
|---|-----|
| О.Е. Туркевич, Р.Г. Макитра, Т.С.Моисеенко, Э.С. Пугач, Алкоголиз хлорангидридов α -этиленовых кислот II. Влияние структуры спирта на скорость алкоголиза кротонилхлорида..... | 759 |
| П.Я. Тальтс, Ю.Л. Халдна, Т.К. Родима, Кондуктометрический метод исследования протонизации электронейтральных органических оснований в водных растворах минеральных кислот. IX. Дополнительная проверка методики..... | 767 |
| Т.К. Родима, Ю.Л. Халдна, Исследование основности сложных эфиров. IV. Протонизация этилацетата и н-бутилацетата в водных растворах хлорной кислоты..... | 773 |
| Р.В. Визгер, И.М. Тучапский, Ю.Г. Скрыпник, Кинетика щелочного гидролиза фениловых эфиров бензилсульфокислот..... | 783 |
| В.П. Черных, В.И. Гридасов, Константы ионизации ЗР-замещенных 2Н-1,2,4-бензотиадазин-1,1-диоксида..... | 791 |
| В.П. Черных, Т.С. Джан-Темирова, В.И. Гридасов, В.И. Макурина, Кинетика реакций ацилирования натриевых солей эфирами оксаминовых кислот..... | 801 |
| С.С. Гитис, А.В. Иванов, А.Я.Каминский, З.А. Лерман, Л.А. Грачева, Г.И. Галкина, Кинетика щелочного гидролиза изомерных нитродифенилсульфонов..... | 817 |
| Г.Ф. Дворко, Н.И. Кулик, Э.А. Пономарева, Кинетика ионизации Me_3SI и Me_3SBr в ароматических растворителях..... | 829 |
| Н.И. Кулик, Э.А. Пономарева, Г.Ф. Дворко, Кинетика ионизации $t\text{-BuI}$ и $t\text{-BuBr}$ в некоторых простых и сложных эфирах..... | 839 |
| Г.Ф. Дворко, Ю.П. Филинов, И.М. Василькевич, Влияние заместителя в фенилацетилене на | |

- скорость замещения ацетиленового водорода иодом в диметилформамиде. Изокинетическая зависимость, механизм реакции.....847
- Э.П. С и й г у р, А.А. А а в и к с а а р, А.А. А б д у ва х а б о в, Т.Я. И л о м е т с, Специфичность холинэстеразы яда кобры в реакции с тиофосфонатами.....861
- Л.Н. Б ы к о в а, С.И. П е т р о в, Л.Я. Х е й ф е ц, Л.А. К а р а с е в а, Полярнографическое исследование замещенных бензойной кислоты в среде диметилформамида.....869
- А.Б. Д е к е л ь б а у м, Б.В. П а с с е т, Изучение механизма гидролиза карбогидразонов. Сообщение III....883
- О.М. П о л у м б р и к, Б.М. Я р м о л ю к, Л.В. О с а д ч а я, Полярнографическое изучение замещенных перекисей бензоила в пропиленкарбонате.....891
- В.М. Н у м м е р т, М.В. П и й р с а л у, Изучение кинетики и гидролиза. VI. Щелочный гидролиз орто-замещенных фенилбензоатов при различных температурах в воде.....897
- В.М. Н у м м е р т, И.Г. А л а к и в и, Изучение кинетики гидролиза бензоатов. VII. Щелочный гидролиз о-СО₂-фенилбензоата при различных температурах в воде.....911
- В.М. Н у м м е р т, М.В. П и й р с а л у, Изучение кинетики гидролиза бензоатов. VIII. Кислотный гидролиз орто-замещенных фенилбензоатов в воде.....921
- Б.И. И с т о м и н, В.Г. Л и п о в и ч, Применение IIII к стандартным термодинамическим характеристикам органических соединений. I5. Энтальпии образования алифатических карбониевых ионов и потенциалы ионизации соответствующих радикалов.....935
- Б.И. И с т о м и н, А.Д. Л о б а н о в, Корреляционный метод оценки энтальпий образования свободных радикалов из энергий гомолитической диссоциации связей...951
- Б.И. И с т о м и н, В.А. Б а р а н с к и й, Корреляционный анализ взаимосвязи между постоянными E_s^o и E_s и

| | |
|--|-----|
| строением соответствующих заместителей..... | 963 |
| А.И. Т а л ь в и к, Интерпретация кислотности карбоокислот с привлечением φ -постоянных. II. Кинетическая кис- лотность..... | 977 |
| А.И. К о п п е л ь, М.М. К а р е л ь с о н, Влияние эффек- тов строения на кислотно-основные взаимодействия в газовой фазе и растворе..... | 985 |

АЛКОГОЛИЗ ХЛОРАНГИДРИДОВ α -ЭТИЛЕНОВЫХ КИСЛОТ II. ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ СПИРТА НА СКОРОСТЬ АЛКОГОЛИЗА КРОТЕНИЛХЛОРИДА

О. Е. Туркевич, Р. Г. Макитра, Т. С. Моисеенко, Э. С. Пугач

Львовский ордена Ленина политехнический институт
Кафедра технологии основного органического
и нефтехимического синтеза
Львов, УССР

Поступило 24 июня 1974 г.

Исследована кинетика взаимодействия кротенилхлорида с метанолом, н-пропанолом, н-бутанолом, изобутанолом, трет-бутанолом, н-гексанолом, 2-гексанолом и циклогексанолом в толуоле. При соотношении реагентов 1:1 общий порядок реакции равен 2. Скорость процесса уменьшается в ряду спиртов: первичные > вторичные > третичные, но практически не зависит от длины алкильной цепи. Влияние заместителей в алкильной составляющей подчиняется уравнению Тафта, $\rho^* = +3,43$, $r = 0,968$. Корреляция улучшается / $R > 0,99$ / при двухпараметровой корреляции $\sigma^* - E_s / E_s^0$ / : $\rho^* = +4,28 / 4,34 /$ и $\delta = -0,088 / -0,069 /$. Определены значения активационных параметров, проверено соблюдение изокINETической зависимости.

Механизм алкоголиза хлорангидридов кислот до сих пор относительно мало изучен, особенно это относится к алкоголизу хлорангидридов алифатических ненасыщенных кислот. В предыдущей работе [1] на примере взаимодействия аллилового спирта с хлорангидридами α -этиленовых кислот нами показано, что порядок этой реакции изменяется от 2 до 3 в зависимости от избытка спирта по отношению к ацилхлориду. Полученные результаты находятся в соответствии с выводами работы [2] по сольволизу ароилхлоридов, где высказано предположение о первоначальном образовании лонорно-акцепторного

комплекса хлорангидрида с одной молекулой спирта, вступающего затем в реакцию со второй молекулой спирта.

Целью настоящего исследования было изучение кинетических закономерностей алкоголиза хлорангидрида кротоновой кислоты различными спиртами и установление количественных зависимостей между структурой спирта и его реакционной способностью. В качестве объектов изучения нами избраны кротонилхлорид, так как он не полимеризуется и реагирует значительно быстрее, чем другие α -этиленовые ацилхлориды [1], и следующие спирты: метанол, н-пропанол, н-, изо- и трет-бутанолы, н-гексанол, 2-гексанол и циклогексанол. Реактивы, очищенные после обезвоживания ректификацией, имели свойства, соответствующие литературным данным. Взаимодействие реагентов изучалось в среде толуола при начальных концентрациях хлорангидрида и спирта $C_0 = 1,36$ моль/л при температурах 20, 25, 30, 35° для метанола и н-пропанола и 20, 30, 40, 50° для остальных спиртов. Методика проведения экспериментов и обработки результатов приведена в работе [1]; как показано в этой работе и подтверждено настоящими экспериментами, общий порядок реакции при эквимолекулярном соотношении реагентов равен ~2.

Значения констант скоростей реакции, вычисленные на основании экспериментальных данных по уравнению скорости второго порядка и проверенные по тангенсу угла наклона прямой в координатах $1/C \rightarrow$ время, приведены в таблице. Для исследованных спиртов рассчитаны энергии активации процесса и термодинамические параметры активированного состояния.

Обсуждение результатов

Как видно из приведенных в таблице данных, увеличение длины алкильной цепи спирта /в ряду $C_3 - C_4 - C_6$ / практически не влияет на скорость реакции. Исключением является метанол, взаимодействующий с хлорангидридом в несколько раз быстрее, чем все остальные спирты. Однако при переходе от первичного спирта к вторичному /2-гексанол и циклогексанол/ или третичному скорость алкоголиза значительно уменьшается. Полученные результаты аналогичны закономерностям

АЛКОГОЛИС КРОТОНИЛХЛОРИДА СПИРТАМИ R'OH В ТОЛУОЛЕ

/Значения констант среднеарифметические из 3-5 измерений со среднеквадратичной ошибкой/

| R' | K. 10 ³ л./моль. мин при температуре, °C | | | | | E | ΔH° | $-\Delta S^\circ$ | ΔG° | lg A |
|--|---|--------------|--------------|--------------|--------------|------|------------------|-------------------|------------------|-------|
| | 20 | 25 | 30 | 35 | 40 | | | | | |
| CH ₃ - | 23,4 +0,2 | 33,7 +0,2 | 53,6 +0,3 | 75,6 +0,7 | - | 15,4 | 14,8 | 23,7 | 21,8 | 9,82 |
| n-C ₃ H ₇ - | 8,9 +0,1 | 12,6 +0,2 | 21,4 +0,8 | 31,2 +0,3 | - | 16,3 | 15,7 | 22,8 | 22,4 | 10,04 |
| CH ₂ =CH-CH ₂ - | 8,9 +0,1 | - | 25,1 +0,5 | - | 48,0 +0,7 | 13,8 | 13,2 | 31,0 | 22,3 | 8,25 |
| n-C ₄ H ₉ - | 8,7 +0,2 | - | 22,0 +0,4 | - | 57,6 +0,7 | 15,4 | 14,8 | 25,5 | 22,3 | 9,34 |
| изо-C ₄ H ₉ - | 9,8 +0,2 | - | 24,8 +0,2 | - | 58,6 +0,8 | 15,8 | 15,2 | 23,8 | 22,2 | 9,77 |
| трет-C ₄ H ₉ - | 1,7 +0,1 | - | 2,5 +0,1 | - | 3,6 +0,1 | 7,5 | 6,9 | 51,2 | 21,9 | 2,82 |
| n-C ₆ H ₁₃ - | 7,7 +0,2 | - | 19,2 +0,4 | - | 39,6 +0,6 | 15,8 | 15,2 | 24,4 | 22,3 | 9,67 |
| 2-C ₆ H ₁₃ - | 1,8 +0,05 | - | 3,8 +0,1 | - | 9,6 +0,1 | 15,9 | 15,3 | 22,3 | 21,8 | 9,12 |
| цикло-C ₆ H ₁₁ - | 2,3 +0,1 | - | 5,3 +0,1 | - | 13,8 +0,4 | 18,6 | 18,0 | 12,6 | 21,1 | 11,11 |

щелочного гидролиза сложных эфиров [3,4,5] и определяются в основном пространственными затруднениями.

Некоторое повышение скорости алкоголиза вызывает разветвление углеводородной цепи спирта —/изобутанол — н-бутанол / и наличие двойной связи / Аллиловый спирт — н-пропанол /; в последнем случае, вероятно, благодаря наличию $\sigma - \pi$ сопряжения с гидроксилом облегчается образование промежуточного реакционного комплекса — энергии активации процесса равны соответственно 13,8 и 16,3 ккал/моль.

Как видно из табличных данных, процесс алкоголиза кротонилхлорида характеризуется практически одинаковыми значениями энергии активации 15–16 ккал/моль, за исключением алкоголиза трет-бутанолом — 7,5 ккал/моль. Различие в скоростях реакции обусловлено в основном различиями в величинах энтропии активации ΔS^\ddagger .

Свободные энергии активированного состояния ΔG^\ddagger различаются значительно меньше и подчиняются закону линейности свободных энергий: как видно из рис. I, константы скоростей алкоголиза отдельными спиртами коррелируются уравнением Тафта. В качестве стандартного соединения взят метиловый спирт, значения σ^* взяты из работы [6]. Оценка точности соблюдения уравнения Тафта производилась методом наименьших квадратов. Стандартное отклонение s равно 0,088, коэффициент корреляции $r = 0,972$, что соответствует удовлетворительной корреляции. Константа реакции $\rho^* = +3,43$. Соблюдение корреляционного уравнения Тафта для алкоголиза кротонилхлорида приводит, как и следовало ожидать, к линейной зависимости между $\lg A$ и энергией активации E /рис.2/.

Корреляция констант скоростей алкоголиза кротонилхлорида значительно улучшается при переходе к двухпараметровой корреляции. Используя значения σ^* , E_s / E_s^0 / из работы [6] для заместителей: метила, н-пропила, н-, изо- и трет-бутилов и циклогексила, нами получены следующие уравнения:

$$\lg k = -1,585 \pm 0,035 / + 4,28 \pm 0,36 / \sigma^* - 0,082 \pm 0,071 / E_s$$

$$R = 0,994 \quad s = 0,0513$$

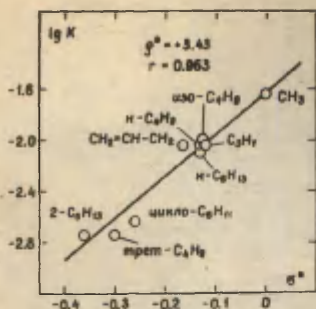


Рис.1. Зависимость $\lg K$ от G^* для алкохолиза кротонилхлорида различными спиртами при 20° в толуоле.

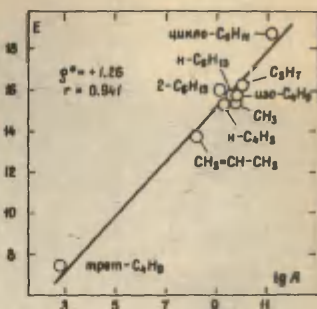


Рис.2. Зависимость $E - \lg A$ алкохолиза кротонилхлорида различными спиртами в толуоле.

$$\text{и } \lg K = -1,584 \pm 0,052 / + 4,34 \pm 0,70 / G^* - 0,069 \pm 0,116 / E_s$$

$$R = 0,991 \quad s = 0,0515$$

Значение константы реакции ρ^* возрастает с $\rho^* = +3,43$ для стандартного уравнения до $\rho^* = +4,28$ /4,34/ для двухпараметрового уравнения. Как видно из рис.3 и 4, разброс экспериментальных точек минимальный, а коэффициент корреляции возрастает с 0,972 до $R > 0,99$.

Линии температурной зависимости $\lg K$ от $1/T$ не пересекаются в одной точке, однако зависимости $E - \lg A$ /рис.2/, а также $\Delta H^\ddagger - \Delta S^\ddagger$ прямолинейны; значения изокинетической температуры β , рассчитанные по наклону прямых равны соответственно 275 и 285°K . Зависимость $\lg K$ от G^* при 30° прямолинейна / $\rho^* = +3,43$, $r = 0,946$, $s = 0,137$ /, определенная из соотношения ρ_1^* / ρ_2^* величина $\beta = 226^\circ\text{K}$ [7]. В результате проверки β по наклону $\&$ прямолинейных зависимостей $\lg K_{T_2} - \lg K_{T_1}$ получены следующие значения /приведены T_1 , T_2 , $\& \pm s_{\&}$, r , s , β $^\circ\text{K}$: 293, 303, $1,0341 \pm 0,0032$, 0,992, 0,039, 234; 293, 313, $1,2596 \pm 0,0226$, 0,955, 0,092, 235; 303, 313, $1,0638 \pm 0,0153$, 0,981, 0,084, 202. Следовательно, среднее значение величины изокинетической температуры равно 234°K .

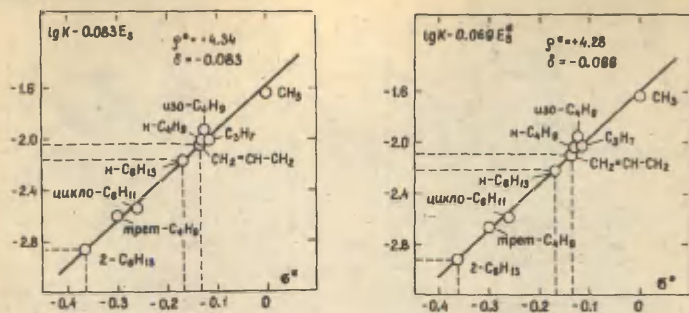
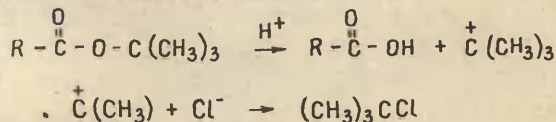


Рис. 3, 4. Двухпараметровая корреляция констант скоростей алкоголиза кротонилхлорида различными спиртами.

Более подробно необходимо остановиться на случае алкоголиза кротонилхлорида трет-бутанолом. Вследствие больших пространственных затруднений, несмотря на низкое значение энергии активации / 7,5 ккал/моль /, скорость процесса здесь наименьшая и соответственно энтропия активированного состояния характеризуется относительно большой абсолютной величиной / $\Delta S^\ddagger = -51,2$ э.е./ . Следует отметить, что алкоголиз кротонилхлорида трет-бутиловым спиртом идет в основном с образованием трет-бутилхлорида и кротоновой кислоты. Как показал препаративный синтез, выход сложного эфира составляет при алкоголизе не более 10-12%. Это объясняется тем, что трет-бутиловые сложные эфиры в присутствии каталитических количеств кислоты легко расщепляются, даже в безводной среде, по связи кислород - алкил с образованием устойчивого трет-бутилового катиона, образующего затем с анионом Cl^- трет-бутилхлорид [8] :



При препаративном синтезе эфиров α -этиленовых кислот алкоголизом их хлорангидридов образующийся HCl в принципе не мешает синтезу, однако во избежание его присоединения по двойной связи с образованием эфиров β -хлорзамещенных кислот, HCl желательно устранять из сферы реакции или связыванием основными агентами [9], или с парами кипящего растворителя [10]. В случае же синтеза трет-бутиловых эфиров этот последний вариант вследствие их неустойчивости неприменим и выделяющийся HCl необходимо нейтрализовать.

Представленные результаты кинетических исследований алкоголиза кротонилхлорида согласуются с данными работы [1], что при эквимолекулярном соотношении реагентов скорость алкоголиза α -этиленовых ацилхлоридов описывается уравнением:

$$W = k \cdot [RCOCl] \cdot [R'OH]$$
 Скорость взаимодействия хлорангидрида кислоты с различными спиртами определяется в первую очередь индукционным эффектом заместителя и стерическими факторами, в меньшей степени сопряжением в молекуле спирта и почти не зависит, за исключением метанола, от длины алкильной цепи. Реакция облегчается снижением электронной плотности на реакционном центре / $\rho^* = +3,43\%$. Так как +I-эффект увеличивает в ряду возрастания электронодонорности: $CH_3 < n\text{-алкил} < \text{изоалкил} < \text{трет-бутил}$, то скорость алкоголиза будет соответственно уменьшаться. Промежуточный донорно-акцепторный комплекс наиболее устойчив для метанола и наименее для трет-бутанола.

Для уточнения механизма изучаемой реакции несомненный интерес представляет исследование кинетики взаимодействия ацилхлоридов с различными фенолами, результаты которого будут приведены нами в следующем сообщении.

Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] О.Е. Туркевич, Р.Г. Макитра, этот журнал, 10, №3, 737
- [2] Minato Hiroshi, Bull. Chem. Soc. Japan, 37, №3, 516, 1964.
- [3] L. Smith, H. Olsson, Z. phys. Chemie, 118, 99, 1925.
- [4] H. Olsson, Z. phys. Chemie, 133, 233, 1928.
- [5] W. Huckel, Ber., 61, 1521, 1928.
- [6] В.И. Минкин, Л.А. Еданов, Корреляционный анализ в органи-

- ческой химии, изд. Ростовск. госунив., 1966.
- [7] В.А.Пальм, Основы количественной теории орг.реакций, изд. "Химия", Л., 1967.
- [8] Г.Беккер, Введение в электронную теорию органических реакций, изд. "Мир", 1965.
- [9] О.Е.Туркевич, Д.К.Толопко, Сб.науч.работ аспирантов ЛПИ, изд. Львовск. госунив., 1971, № 5, 143.
- [10] О.Е.Туркевич, Д.К.Толопко, Р.Г.Макитра, Э.С.Пугач, М.С.Макарук, деп. ВИНТИ № 4768-72.

КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОТОНИЗАЦИИ
ЭЛЕКТРОНЕЙТРАЛЬНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ОСНОВАНИЙ
В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ МИНЕРАЛЬНЫХ КИСЛОТ

IX Дополнительная проверка методики

П.Я.Тальтс, Ю.Л.Халдна, Т.К.Родима

Тартуский государственный университет, лаборатория
химической кинетики и катализа, г. Тарту, Эст.ССР

Поступило 3 декабря 1974 г.

Дифференциальным кондуктометрическим методом в водных растворах хлорной кислоты определены значения константы основности для следующих соединений: 3-нитро-4-хлоранилин, 4-нитро-3-хлоранилин и 2-нитроанилин. Сравнение полученных значений pK_a с аналогичными данными, вычисленными из результатов спектрофотометрических измерений позволило подтвердить вывод о том, что методом дифференциальной кондуктометрии определяется положение равновесия присоединения протона к добавленному основанию.

Метод дифференциальной кондуктометрии^{1,2} позволяет определить pK_a электронейтральных оснований в водных растворах сильных кислот. Проведенная до сих пор проверка этой методики осуществлялась путем измерения pK_a трех мононитроанилинов² и сравнения этих pK_a со соответствующими значениями, полученными спектрофотометрическим методом. Оказалось, что в пределах ошибок эксперимента метод дифференциальной кондуктометрии приводит к тем же значениям pK_a , что и спектрофотометрический метод². В настоящей работе предпринята дополнительная проверка дифференциальной кондуктометрической методики. С этой целью указанным мето-

дом определялись значения pK_a 4-нитро-3-хлоранилина, (I) 3-нитро-4-хлоранилина (II) и 2-нитроанилина (III) в водных растворах хлорной кислоты (25 град). Значения pK_a вычислялись по уравнению³

$$pK_a = H_0 - \log\left(\frac{\Delta\lambda \cdot 10^{-3}}{y} - 1\right) \quad (1)$$

где H_0 - функция кислотности Гамметта⁴
и

$$y = \frac{1}{S_0}(\kappa_1 - \kappa_2) \quad (2)$$

где S_0 - концентрация добавленного основания; κ_1 - ожидаемое значение удельной электропроводности раствора, если разбавление основанием равносильно разбавлением таким же объемом воды; κ_2 - экспериментально полученное значение удельной электропроводности раствора (после добавления исследуемого основания).

Входящая в (I) величина

$$\Delta\lambda = \lambda_{H_3O^+} - \lambda_{SH^+} \quad (3)$$

определялось как максимальное значение $y \cdot 10^3$ в концентрированных растворах кислоты (см. рис. I и 2). При вычислении κ_1 и κ_2 , использовались уравнения, приведенные в работе³.

В таблице I вычисленные согласно уравнению (I) величины pK_a сопоставлены со спектрофотометрическими значениями pK_a для тех же оснований. Из таблицы I видно, что значения pK_a , полученные методами спектрофотометрии и дифференциальной кондуктометрии совпадают (в пределах ошибок эксперимента). Этим еще раз подтверждается вывод² о том, что дифференциальная кондуктометрия позволяет исследовать положение равновесия присоединения гидратированного протона к добавленному основанию. Такой вывод подкрепляется также тем, что для близких по строению оснований I и II получены заметно отличающиеся друг от друга значения pK_a (I), практически сов-

падающие со соответствующими спектрофотометрическими pK_a
(см. табл. I).

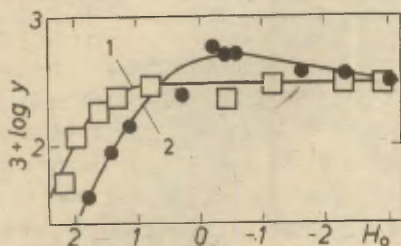


Рис. 1. Зависимость $\log y$ от H_0
I-3-нитро-4-хлоранилин
2-4-нитро-3-хлоранилин

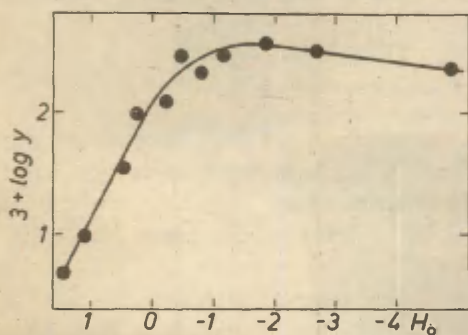


Рис. 2. Зависимость $\log y$ от H_0
для 2-нитроанилина

Таблица I

Значения pK_a исследованных оснований в водных растворах хлорной кислоты ($25,0 \pm 0,1$ град)

| Основание | Значение pK_a^* | | $\Delta\lambda$ (3) |
|----------------------|-------------------|----------------------|---------------------|
| | Из уравнения (1) | Из спектрофотометрии | |
| 3-Нитро-4-хлоранилин | $+1,74 \pm 0,24$ | $+1,93^5$ | 300 |
| 4-Нитро-3-хлоранилин | $+0,59 \pm 0,37$ | $+0,26^6$ | 500 |
| 2-Нитроанилин | $-0,40 \pm 0,14$ | $-0,29^7$ | 360 |

*Приведен доверительный интервал для $P=0,95^{18}$.

Соединения II и III представляют собой весьма слабые основания (см. табл. I). В их состав входит нитрогруппа (и - Cl — в случае II). Из работ⁸⁻¹² известно, что имеющиеся в слабых основаниях заместители $-NO_2$ и $-Cl$ проявляют функций центров основности. В водных растворах сильных кислот это проявляется в форме присоединения гидратированных протонов к указанным заместителям (в слабых основаниях)^{3,13-15}. Эти равновесия присоединения гидратированных протонов играют, по-видимому, некоторую роль и в случае слабых оснований II и III, так как для указанных соединений получено $\Delta\lambda > \lambda_{H_2O^+}$ (К каждой молекуле добавленного основания присоединяется, в среднем больше, чем один протон — см. табл. I).

Экспериментальная часть

Соединения I и II синтезировались нами, исходя из соответствующих хлоранилинов^{16,17} и характеризовались данными, приведенными в табл. 2. 2-Нитроанилин (ч.д.а.) перекристаллизовался из смеси этанола с водой и имел темп. пл. $71,3$ град.

Для приготовления водных растворов использовалась хлорная кислота марки "х.ч." и дистиллированная вода. Кон-

центрации растворов кислоты устанавливались по окиси ртути методом весового титрования.

Использованная аппаратура и методика кондуктометрических измерений описаны в работе².

Таблица 2

Использованные соединения

| Соединение | Темп. пл. град | Элементарный анализ | |
|----------------------|----------------------|---------------------|--------------|
| | | Найдено, % | Вычислено, % |
| 3-Нитро-4-хлоранилин | 102,1- -102,5 | | |
| C | | 42,35 | 41,76 |
| H | | 2,99 | 2,92 |
| N | | 16,43 | 16,23 |
| O | | 18,38 | 18,54 |
| 4-Нитро-3-хлоранилин | 157,0- -157,3 | | |
| C | | 42,23 | 41,76 |
| H | | 2,94 | 2,92 |
| N | | 16,46 | 16,23 |
| O | | 18,46 | 18,54 |

Л и т е р а т у р а

1. Ю.Л.Халдна, В.А.Пальм, ДАН СССР, 135, 667 (1960).
2. Ю.Л.Халдна, Х.И.Куура, Ж.физ.химии, 41, 2787 (1967).
3. П.Я.Тальтс, Ю.Л.Халдна, Реакционная способность органических соединений, 10, вып. I(35), 107 (1973).
4. М.И.Винник, Успехи химии, 35, 1922 (1966).
5. A.R.Lawrence, L.N.Fergusson, J.Org. Chem., 25, 815(1960).
6. J.P.Idoux, C.K.Hancock, J.Org. Chem., 33, 3498 (1968).
7. J.O.Schreck, C.K.Hancock, R.M.Hedges, J. Org. Chem., 30, 3504 (1965).
8. R.West, D.L.Powell, L.S.Whatley, M.K.T.Lee, R.Scheyer, J.Am. Chem. Soc., 84, 3221 (1962).

9. Г.В.Сандул, В.С.Куц, В.Д.Походенко, Теор. и эксп.химия, 7, 658 (1971).
10. E.M.Arnett, in Progress in Physical Organic Chemistry; Edited by S.G.Cohen, A.Streitwieser, R.W.Taft, J. Wiley and Sons, New York, London 1, 223 (1963).
11. M.Liler in Hydrogen Bonding, Edited by D.Hadzi, H.W.Thompson, Pergamon Press, London, New York, 519 (1959).
12. N.C.Deno, R.W.Gaugler, T.Schulze, J. Org. Chem. 31, 1968 (1966).
13. Ю.Л.Халдна, Х.И.Куура, Х.Э.Лаанесте, Р.К.Пюсс, Ж. физ. химии, 38, 863 (1964).
14. Ю.Л.Халдна, Х.И.Куура, Р.К.Пюсс, Реакционная способность органических соединений, 2, вып.4(6), 91 (1965).
15. Ю.Л.Халдна, Р.К.Пюсс, Ж. физ. химии, 38, 2807 (1964).
16. S.Hodgson, N.Kershaw, J. Chem. Soc., 2919 (1929).
17. С.В.Соколовская, В.Н.Соколова, О.Ю.Магидсон, Ж. орг. химии, 23, 467 (1953).
18. Е.И.Пустыльник, Статистические методы анализа и обработки наблюдений, "Наука", Москва, 120 (1968).

ИССЛЕДОВАНИЕ ОСНОВНОСТИ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ

IV. Протонизация этилацетата и н-бутилацетата
в водных растворах хлорной кислоты

Т.К.Родима, Ю.Л.Халдна

Тартуский государственный университет, лаборатория
химической кинетики и катализа, гор. Тарту, Эст.ССР

Поступило 13 февраля 1974 г.

Показано, что протонизация этилацетата и н-бутилацетата в водных растворах хлорной кислоты не описывается функцией кислотности H_0 . Протонизация указанных сложных эфиров в водной хлорной кислоте интерпретирована исходя из дегидратационной схемы образования ионизованной формы. Вычисленные константы дегидратации комплексов $B...H^+ \cdot nH_2O$ сопоставлены с соответствующими значениями, характеризующими протонизацию вышеуказанных сложных эфиров в водной серной кислоте,

Проблема протонирования карбонильных соединений в водных растворах сильных кислот обсуждается в ряде работ.¹⁻⁵ В результате исследования основности сложных эфиров в водных растворах серной кислоты сделан вывод,^{6,7} что ионизация указанных карбонильных соединений в отмеченных средах, как правило, не описывается функциями кислотности H_0 и H_A . Протонирование сложных эфиров в водных растворах серной кислоты интерпретировалось исходя из дегидратационной схемы образования ионизованной формы.^{1,8} для проверки применимости вышеуказанных выводов к водным растворам хлорной кислоты нами спектрофотометрическим методом изучено равновесное протонирование этилацетата и н-бутилацетата в водных растворах хлорной кислоты.

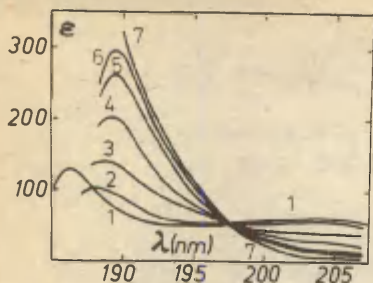


Рис. 1.

Ультрафиолетовые спектры
этилацетата в водных раство-
рах хлорной кислоты

- 1— H_2O , 2— 55,0% HClO_4 ,
3— 61,5% HClO_4 ,
4— 66,5% HClO_4 ,
5— 69,5% HClO_4 ,
6— 72,6% HClO_4 .

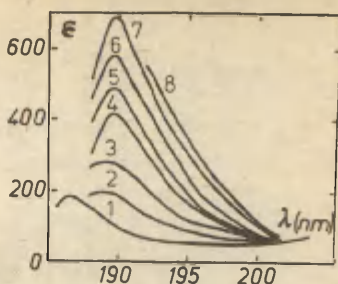


Рис. 2.

Ультрафиолетовые спектры
н-бутилацетата в водных раство-
рах хлорной кислоты

- 1— H_2O , 2— 58,3% HClO_4 ,
3— 64,0% HClO_4 ,
4— 68,0% HClO_4 ,
5— 69,5% HClO_4 ,
6— 71,2% HClO_4 ,
7— 74,0% HClO_4 ,
8— 77,5% HClO_4 .

Из рис. 1 и 2 видно, что при ионизации этилацетата и н-бутилацетата в водной хлорной кислоте не наблюдается существенного сдвига максимума поглощения вдоль оси λ : в растворах, где происходит ионизация исследованных оснований, смещение $\lambda_{\text{макс}}$ не превышает 2 нм. В случае этилацетата значения индикаторного отношения $I = [\text{B}]/[\text{BH}^+]$ вычислены в обе стороны от изобеститической точки — см. табл. I. Для проверки взаимной согласованности значений I , вычисленных на разных участках спектра, определялись коэффициенты a и b регрессии

$$\log I_i = a \log I_j + b \quad (1)$$

где I_i — средние из значений I , вычисленных при 205 и 207 нм; I_j — средние из значений I , вычисленных при 190, 192 и

Таблица I

Индикаторное отношение этилацетата

| % HClO ₄ по массе | Индикаторное отношение при | | | | | log I _{ср} ^{+s*}) |
|------------------------------------|----------------------------|--------|--------|--------|--------|--------------------------------------|
| | I90 нм | I92 нм | I94 нм | 205 нм | 207 нм | |
| 48,1 | 16,69 | 16,75 | 22,60 | — | 20,46 | 1,28±0,03 |
| 55,0 | 8,13 | 5,81 | 5,21 | — | 6,75 | 0,812±0,04 |
| 58,3 | 5,43 | 4,71 | 5,55 | 3,58 | 3,07 | 0,650±0,05 |
| 61,5 | 2,68 | 2,29 | 2,58 | 2,72 | 1,98 | 0,399±0,03 |
| 64,0 | 1,72 | 1,51 | 2,15 | 1,24 | 1,09 | 0,182±0,05 |
| 65,0 | 1,19 | 1,15 | 1,41 | 1,20 | 1,05 | 0,080±0,02 |
| 66,6 | 0,980 | 1,13 | 1,54 | 0,713 | 0,560 | -0,007±0,07 |
| 68,0 | 0,513 | 0,574 | — | 0,532 | 0,465 | -0,283±0,02 |
| 69,6 | 0,400 | 0,331 | — | 0,300 | 0,277 | -0,486±0,03 |
| 71,2 | 0,169 | 0,153 | — | 0,332 | 0,286 | -0,629±0,08 |
| ε _B | 67 | 55 | 53 | 58 | 56,4 | |
| ε _{BH⁺} | 350 | 236 | 171 | 3 | 0,6 | |

*) Приведено среднеквадратическое отклонение значений
log I_{ср} при числе степеней свободы n-1 (n-число значений I).

Таблица 2

Индикаторное отношение н-бутилацетата

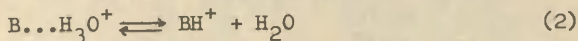
| % HClO ₄ по массе | Индикаторное отношение I при | | log I _{ср} ^{+s*}) |
|---------------------------------|------------------------------|--------|--------------------------------------|
| | I92 нм | I94 нм | |
| 58,3 | 9,50 | 10,27 | 0,995±0,02 |
| 61,5 | 5,90 | 6,86 | 0,805±0,03 |
| 64,0 | 3,05 | 4,12 | 0,555±0,06 |
| 65,0 | 2,10 | 2,63 | 0,374±0,05 |
| 66,6 | 1,60 | 1,99 | 0,254±0,05 |
| 68,0 | 1,12 | 1,56 | 0,127±0,07 |
| 69,6 | 0,757 | 1,01 | -0,053±0,06 |
| 71,2 | 0,351 | 0,496 | -0,373±0,07 |
| 72,6 | 0,222 | 0,257 | -0,621±0,03 |
| 74,0 | 0,0896 | 0,154 | -0,915±0,11 |
| ε _{BH⁺} | 552 | 411 | |
| ε _B | 90 | 73 | |

*) Приведено среднеквадратическое отклонение значений
log I_{ср} при числе степеней свободы n-1

194 нм (см. табл I). При доверительной вероятности $P=0,95$ ⁹ получено $a=0,95\pm0,21$ и $b=-0,04\pm0,13$. Следовательно, отклонение значений a и b от единицы и нуля соответственно, повидимому, обусловлено случайными ошибками эксперимента. В связи с этим в нижеприведенных расчетах используются средние значения $I_{\text{ср}}$ для этилацетата, вычисленные исходя из I при длинах волн 190, 192, 194, 205 и 207 нм. (см. табл. I). В случае n -бутилацетата вычислены средние значения $I_{\text{ср}}$ исходя из I при длинах волны 192 и 194 нм. (см. табл 2).

Если допустить, что протонизация исследованных сложных эфиров описывается функцией кислотности H_1 , то следует ожидать линейной зависимости между $\log I_{\text{ср}}$ и H_1 с наклоном $d(\log I_{\text{ср}})/dH_1 = v_1 = 1,00$. Из табл. 3 видно, что в случае функции кислотности H_0 ¹⁰ соответствующие значения v_1 , полученные методом наименьших квадратов, не равны единице. Следовательно, функция кислотности H_0 не описывает ионизацию этилацетата и n -бутилацетата в водных растворах хлорной кислоты. В случае функции кислотности H_A ^{II} отклонения v_1 от единицы не значительны (см. табл. 3) и, принимая $v_1=1,00$, в шкале кислотности H_A получаются следующие значения pK_a : -4,02 (для этилацетата) и -4,31 (для n -бутилацетата). Однако такая интерпретация полученных результатов (с использованием шкалы кислотности H_A) не совместима с установленным фактом комплексообразования между карбонильными соединениями и гидроксоний ионами.^I

Для проверки применимости дегидратационной схемы образования ионизованной формы^{I,8} допустим, что наблюдаемые изменения в спектрах поглощения исследованных карбонильных соединений обусловлены смещением равновесия

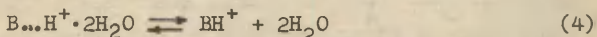


В таком случае величина I дается выражением

$$I = \frac{[B \dots H_3O^+]}{[BH^+]} = K_{hl} \cdot a_{H_2O} \quad (3)$$

и, следовательно, между $\log I_{\text{ср}}$ и $\log a_{H_2O}$ должна существовать линейная зависимость с наклоном

$d(\log I_{\text{ср}})/d(\log a_{\text{H}_2\text{O}}) = w = 1,00$. Из табл.3 видно, что вычисленные методом наименьших квадратов значения w для исследованных оснований близки к единице. Значения $w > 1$ указывают на несколько большее, чем единица среднее число молекул воды, участвующих в реакции дегидратации. Поэтому разумно допустить, что изменения $I_{\text{ср}}$ обусловлены суммарным эффектом равновесий (2) и (4)



Аналогичная картина наблюдается и в случае некоторых других карбонильных соединений.^{13,14,15} С учетом равновесий (2) и (4) для I получается соотношение

$$I = \frac{[\text{В} \dots \text{H}_3\text{O}^+] + [\text{В} \dots \text{H}^+ \cdot 2\text{H}_2\text{O}]}{[\text{ВH}^+]} = K_{\text{h1}} a_{\text{H}_2\text{O}} + K_{\text{h2}} a_{\text{H}_2\text{O}}^2 \quad (5)$$

Исходя из уравнения (5), методом наименьших квадратов получены значения K_{h1} и K_{h2} , приведенные в табл. 4. Там же приведены соответствующие значения K_{h1} для водных растворов серной кислоты (в системе вода – серная кислота значения K_{h2} не определены).

Сравнивая результаты исследования основности этилацетата и n -бутилацетата в водных растворах серной и хлорной кислот следует отметить, что в обеих системах протонирование упомянутых сложных эфиров описывается дегидратационной схемой образования протонированной формы. В первом приближении, ионизованная форма сложного эфира образуется в указанных системах в результате ухода из комплекса $\text{В} \dots \text{H}^+ \cdot n\text{H}_2\text{O}$ одной молекулы воды. Соответствующие константы равновесия (K_{h1}) имеют близкие значения в водных растворах H_2SO_4 и HClO_4 (см. табл.4). Попытка уточнить значение K_{h1} этилацетата в водной серной кислоте (с учетом вклада комплексов $\text{В} \dots \text{H}_2\text{SO}_4$) привело к значению, $K_{\text{h1}} = 58 \pm 10^{16}$, что заметно отклоняется от значения K_{h1} в системе $\text{H}_2\text{O} - \text{HClO}_4 (30 \pm 1)$ и также от некорригированного значения K_{h1} в водной серной кислоте (34 ± 2).

В водных растворах серной кислоты для исследованных сложных эфиров $d(\log I)/d(\log a_{\text{H}_2\text{O}}) = 0,82 - 0,92$.⁶ Отклонение

Таблица 3

Зависимость индикаторного отношения от параметров среды*)

| Основание | % HClO_4 при $I=1$ | $\frac{d \log I}{d H_O}$ | $\frac{d \log I}{d H_A}$ | $\frac{d \log I}{d \log a_{H_2O}}$ |
|---------------|--------------------------------|--------------------------|--------------------------|------------------------------------|
| Этилацетат | 65,8 | $0,40 \pm 0,01$ | $0,88 \pm 0,02$ | $1,11 \pm 0,02$ |
| н-Бутилацетат | 68,6 | $0,44 \pm 0,01$ | $1,10 \pm 0,02$ | $1,07 \pm 0,02$ |

*) Приведены среднеквадратические отклонения при доверительной вероятности $P=0,95$.⁹ При регрессионном анализе учитывались среднеквадратические отклонения исходных данных (см. табл. I и 2).

Таблица 4

Значения K_{h1} и K_{h2}

| Основание | $\text{H}_2\text{O} - \text{HClO}_4$ | | $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4$ | |
|---------------|--------------------------------------|---------------|--|---------------|
| | K_{h1} | K_{h2} | K_{h1}^* | K_{h1}^{**} |
| Этилацетат | 30 ± 1 | 43 ± 10 | 34 ± 2 | 58 ± 10 |
| н-Бутилацетат | 64 ± 20 | 113 ± 226 | 66 ± 4 | 61 ± 10 |

*) Исходя из уравнения $I_{\text{ср}} = K_{h1} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}$

**) Исходя из уравнения $I_{\text{ср}} = K_{h1} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}} + K_k [\text{HSO}_4^-]$,

т.е. учитывая вклад равновесия $\text{BH}^+ + \text{HSO}_4^- \rightleftharpoons \text{B} \dots \text{H}_2\text{SO}_4$

этой величины от единицы интерпретировалось образование комплексов $\text{B} \dots \text{H}_2\text{SO}_4$. С другой стороны, в водных растворах хлорной кислоты получено $d(\log I)/d(\log a_{\text{H}_2\text{O}}) = 1,07-1,11$, что послужило основой для учета равновесия (4) - (см. выше). Не исключено, что отклонения значений $d(\log I)/d(\log a_{\text{H}_2\text{O}})$ от единицы в водных растворах H_2SO_4 и HClO_4 сводятся лишь к (систематическим) ошибкам эксперимента и ионизация исследованных сложных эфиров описывается одним равновесием дегидратации (2).

Экспериментальная часть

Этилацетат "ч" очищался ректификацией. Использовалась фракция с т.кип. $77,0-77,1^{\circ}\text{C}$ (754 мм ртут), $n_D^{20}=1,3728$.

н-Бутилацетат "ч" очищался двукратной ректификацией. Использовалась фракция с т.кип. 126°C (760 мм ртут), $n_D^{20}=1,3933$.

По данным газожидкостной хроматографии очищенные этилацетат (стеклянная колонка 2,4 м х 3,2 мм, 20% диоктилфталата на "Celite-545") и н-бутилацетат (стеклянная колонка 1,8 м х 3,2 мм, 8% полиэтиленгликоля 20 М на "Celite-545") содержали примесей менее 0,1%.

Для приготовления растворов кислот применялась дважды дистиллированная вода, 58 %-ая хлорная кислота "х.ч." или 72 %-ая хлорная кислота полученная вакуумной перегонкой 58 %-ой хлорной кислоты (20 мм ртут, т.к. 112°C). Для приготовления ряда концентрированных растворов хлорной кислоты использовалась также 78 %-ая хлорная кислота, полученная из приготовленной нами 100 %-хлорной кислоты.¹⁷ Концентрации исходных растворов хлорной кислоты устанавливались методом весового титрования по окиси ртути.

Ультрафиолетовые спектры поглощения сложных эфиров измерялись на спектрофотометре EPS-3T фирмы "Hitachi" при $25,0 \pm 0,2^{\circ}\text{C}$ и при толщине слоя раствора 0,1 или 0,4 см.

При вычислении коэффициентов молярного погашения (ϵ) сложных эфиров в растворах хлорной кислоты введена поправка,

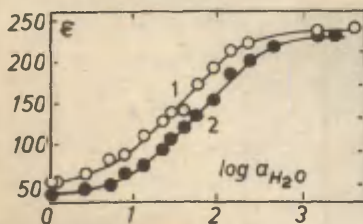


Рис. 3.

Зависимость ϵ от $\log a_{\text{H}_2\text{O}}$ для 1— этилацетата ($\lambda=192$ нм) и 2—бутилацетата ($\lambda=192$ нм) в системе $\text{H}_2\text{O}-\text{HClO}_4$.

учитывающая вызванное гидролизом изменение оптической плотности растворов во времени. Индикаторное отношение вычислялось по уравнению

$$I = \frac{[B]}{[BH^+]} = \frac{\epsilon_X - \epsilon_{HX^+}}{\epsilon_B - \epsilon_X}, \quad (6)$$

где ϵ_B , ϵ_{BH^+} и ϵ_X — молярные коэффициенты погашения неионизованной формы (B или $B \dots H^+ \cdot n H_2O$), ионизованной формы (BH^+) основания и их смеси соответственно. Численные значения ϵ_B и ϵ_{BH^+} определялись по зависимостям ϵ_λ от $\log a_{H_2O}$ (см. рис. 3).

Л и т е р а т у р а

1. Ю.Л.Халдна, Реакц.способн.орг.соедин., 5, № 2(16), 489 (1968).
2. G.A.Olah, A.M.White, Chem.Rev., 70, 561 (1970).
3. D.Jaques, J.Chem.Soc., 1965, 3874.
4. R.I.Zalewski, G.E.Dunn, J.Chem., 46, 2469 (1968).
5. Ю.Р.Сийгур, Ю.Л.Халдна, Реакц.способн.орг.соедин., 7, № I(23), 197 (1970).
6. Ю.Р.Сийгур, Ю.Л.Халдна, Реакц.способн.орг.соедин., 7, № I(23), 2II (1970).
7. Ю.Р.Сийгур, В.Тоомес, Э.Р.Соонике, Х.И.Куура, Ю.Л.Халдна, Реакц.способн.орг.соедин., 7, № 2(24), 4II (1970).
8. V.A.Palm, U.L.Haldna, A.J.Talvik, The Chemistry of the Carbonyl Group, Ed. by S.Patai, J.Wiley (Interscience Publishers) London, N.Y., Sydney, 421 (1966).
9. Е.И.Пустыльник, Статистические методы анализа и обработки наблюдений, "Наука", Москва, 235 (1968).
10. K.Yates, H.Way, J.Amer.Soc., 86, 5408 (1964).
11. K.Yates, H.Way, G.Welch, R.A.McClelland, J.Amer.Chem.Soc., 95, 418 (1973).
12. H.Way, K.Yates, Can.J.Chem., 47, 2326 (1969).
13. Э.Р.Соонике, Ю.Л.Халдна, Реакц.способн.орг.соедин., 6, № 4(22), 1I33 (1969).

14. Э.Р.Урбас, Ю.Л.Халдна, Реакц.способн.орг. соедин., 7,
№ 4(26), 1247 (1970).
15. М.Э.-Э.Тамме, Ю.Л.Халдна, Х.И.Куура, Реакц.способн. орг.
соед., 9, № 3(33), 617, 637(1972).
16. Ю.Л.Халдна, Т.К.Рэдима, Реакц.способн.орг.соедин., 10,
№ 3(37), 719 (1973).
17. Ю.В.Карякин, И.И.Ангелов, Чистые химические реактивы,
"Госхимиздат", Москва, 300 (1955).

КИНЕТИКА ЩЕЛОЧНОГО ГИДРОЛИЗА ФЕНИЛОВЫХ ЭФИРОВ БЕНЗИЛ-СУЛЬФОКИСЛОТ

Р.В.Визгерг, И.М.Тучапский, Ю.Г.Скрыпник

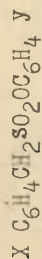
Донецкий политехнический институт,
Донецкое отделение физико-органической химии ИФХ АН УССР,
У С С Р

Поступило 16 декабря 1974 г.

Изучена кинетика щелочного гидролиза фениловых эфиров бензилсульфокислот в 70%-ном диоксано-водном растворе при соотношении эфир:щелочь = 1:3. Определены константы скорости и активационные параметры. Влияние заместителей в сульфокислотной и фенольной составляющих подчиняется уравнению Гаммета. Анализ активационных и корреляционных параметров свидетельствует о том, что реакция щелочного гидролиза фениловых эфиров бензилсульфокислот осуществляется при участии активированной метиленовой группы с последующим образованием сульфена. Высказаны предположения о стадии определяющей скорость процесса.

Данные по кинетике щелочного гидролиза некоторых фениловых эфиров алкан/алкен/сульфокислот [1], а также наличие α -дейтерирования $-\text{CH}_2-$ групп в продуктах реакции дейтеролиза [2] позволили сделать предположение о том, что процесс щелочного гидролиза фениловых эфиров алкан/алкен/сульфокислот осуществляется по отличному от известного механизма S_N2 для фенилбензолсульфонатов [3,4] механизму элиминирования-присоединения $E_N\text{-}Ad_N$ с участием α -метиленовой группы и протекает через промежуточное образование сульфена:

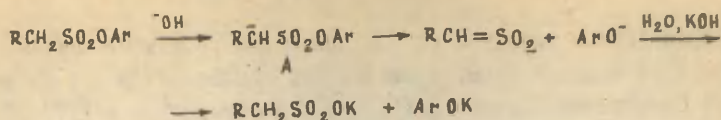
Таблица I. Щелочной гидролиз фениловых эфиров бензилсульфонилсоединения



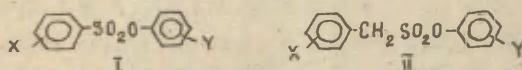
| № | X | Y | $k \cdot 10^3$ л моль сек ⁻¹ | | | | E | lg A | ΔS° |
|----|-------------------|-------------------|---|-------------|-------------|------------|----------|----------|------------------|
| | | | 30° | 40° | 50° | 60° | | | |
| 1 | 4-CH ₃ | H | - | 0.402±0.032 | 1.25±0.07 | 3.74±0.18 | 23.1±0.6 | 12.7±0.5 | -2.4±2.0 |
| 2 | 3-CH ₃ | H | - | 0.416±0.038 | 1.29±0.06 | 3.78±0.18 | 22.9±0.3 | 12.6±0.2 | -3.0±0.8 |
| 3 | H | H | - | 0.440±0.016 | 1.38±0.08 | 4.16±0.16 | 23.3±0.9 | 12.9±0.6 | -1.6±2.8 |
| 4 | 4-Cl | H | - | 0.676±0.034 | 2.22±0.16 | 6.62±0.20 | 23.6±0.7 | 13.3±0.5 | 0.3±2.4 |
| 5 | 4-Br | H | - | 0.670±0.034 | 2.20±0.12 | 6.62±0.38 | 23.7±0.6 | 13.4±0.5 | 0.6±2.0 |
| 6 | 3-Cl | H | - | 0.608±0.028 | 1.98±0.10 | 6.04±0.22 | 23.8±0.2 | 13.4±0.2 | 0.7±0.8 |
| 7 | 3-NO ₂ | H | - | 0.924±0.054 | 2.90±0.12 | 8.60±0.46 | 23.1±0.2 | 13.1±0.2 | -0.7±0.8 |
| 8 | 4-NO ₂ | H | - | 1.65 ±0.10 | 5.16±0.24 | 15.3±0.24 | 23.1±0.5 | 13.3±0.3 | 0.4±1.6 |
| 9 | H | 4-CH ₃ | - | 0.0860* | 0.290±0.032 | 0.918±0.04 | 24.5±0.1 | 13.0±0.1 | -1.0±0.8 |
| 10 | H | 3-CH ₃ | - | 0.240* | 0.768±0.026 | 2.32±0.26 | 23.4±0.5 | 12.7±0.5 | -2.5±1.5 |
| 11 | H | 4-Cl | 3.70±0.24 | 11.5±0.3 | 33.8±2.0 | 92* | 21.5±0.5 | 13.1±0.4 | -0.8±1.6 |
| 12 | H | 4-Br | 5.78±0.14 | 17.5±0.4 | 48.6±3.2 | - | 20.7±0.5 | 12.7±0.4 | -2.5±1.6 |
| 13 | H | 4-I | 7.20±0.18 | 22.6±0.8 | 64.2±4.8 | - | 21.3±0.6 | 13.2±0.5 | -0.1±2.1 |
| 14 | H | 4-NO ₂ | >200 | - | - | - | - | - | - |

а) $k_{70^\circ} = (1.35 \pm 0.14) \cdot 10^{-3}$; б) $k_{70^\circ} = (3.23 \pm 0.26) \cdot 10^{-3}$

* Рассчитаны экстраполяцией по уравнению Аррениуса.



Настоящая работа посвящена изучению особенностей механизма щелочного гидролиза фенилбензилсульфонатов (II).



В результате проведенных исследований высказаны предположения о стадии, лимитирующей скорость процесса. Данные по кинетике гидролиза фенилбензилсульфонатов представлены в таблице I, корреляционные параметры - в таблице 2.

Таблица 2. Значения параметров уравнения Гаммета:
а/ для фениловых эфиров замещенных бензилсульфокислот

| t °C | -lg k ₀ | ρ | r | s |
|---|--------------------|-------------|-------|-------|
| 40 | 3.33±0.04 | 0.435±0.127 | 0.997 | 0.016 |
| 50 | 2.83±0.03 | 0.437±0.092 | 0.995 | 0.022 |
| 60 | 2.35±0.02 | 0.436±0.069 | 0.994 | 0.024 |
| б/ для замещенных фениловых эфиров бензилсульфокислоты* | | | | |
| 40 | 3.32±0.01 | 5.11±0.20 | 0.998 | 0.056 |
| 50 | 2.82±0.01 | 4.98±0.46 | 0.998 | 0.050 |
| 60 | 2.34±0.01 | 4.83±0.35 | 0.999 | 0.041 |

Как следует из таблицы 2 влияние заместителей в фенольной составляющей на реакционную способность эфиров значительно больше / ρ_{50°} = 4.98/ по сравнению с их влиянием в кислотной составляющей / ρ_{50°} = 0.437/. Это тем более любопытно, что для подобных соединений - фениловых

* Рассчитаны без учета данных для п-Br и п-J - замещенных фениловых эфиров бензилсульфокислоты.

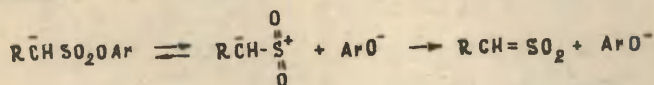
эфиров бензолсульфокислот (I) значения реакционных констант совершенно иные, а именно для заместителей в кислотной составляющей $\rho_{50}^{\circ} = 2.24$, а в фенольной $\rho_{50}^{\circ} = 2.73$ [5]. Активационные параметры для обеих реакционных серий также различны. Если для эфиров бензилсульфокислот энергия активации, предэкспоненциальный множитель и энтропия активации изменяются в пределах: $E - 21-24$ ккал/моль; $\lg A - 12-13$ л/моль сек; $\Delta S^{\ddagger} - /-3/-/+1/$ энтр. ед., то для эфиров бензолсульфокислот соответствующие параметры колеблются в границах: $E - 13-19$ ккал/моль; $\lg A - 7-9$ л/моль сек; $\Delta S^{\ddagger} - /-19/-/-21/$ энтр. ед. [1,5,6]. Таким образом несмотря на кажущееся сходство этих эфиров, анализ корреляционных и активационных параметров указывает на то, что механизм щелочного гидролиза их должен быть различным. Действительно, синтетическими методами ранее было показано, что реакция взаимодействия феноловых эфиров бензилсульфокислот со щелочными агентами осуществляется через промежуточное образование карбаниона [7,8] и сульфена [9]. Следовательно, щелочной гидролиз фенилбензилсульфонатов осуществляется через стадии отрыва протона и отделения уходящей группы /фенолят-иона/ с образованием сульфена. Какая же из стадий процесса является определяющей? Если предположить, что определяющей является отрыв протона и образование карбаниона (A), то это должно отразиться в значении кинетического изотопного эффекта. Так, например, для реакций взаимодействия $ArCH_2SO_2Cl$ с пиридином, триэтиламином и $NaOH$, которые также осуществляются через промежуточное образование сульфена [10] соотношения k_H/k_D соответственно равны 2.0; 2.6; 4.0, что является подтверждением того, что стадия отрыва протона является определяющей. В таблице 3 приведены отношения k_H/k_D для реакции щелочного гидролиза фенилбензилсульфонатов, которые близки к единице, что является убедительным доказательством того, что стадия отрыва протона не является определяющей. Из сопоставления значений ρ^- для влияния заместителей в кислотной составляющей $XArCH_2SO_2OAr$ при щелочном

Таблица 3. Значения k_H/k_D для щелочного гидролиза

X $C_6H_4CH_2SO_2OC_6H_5$ и X $C_6H_4CHDSO_2OC_6H_5$

| X | $k_H \cdot 10^3$ | $k_D \cdot 10^3$ | k_H/k_D |
|-------------------|------------------|------------------|-----------------|
| H | 1.38 ± 0.08 | 1.46 ± 0.10 | 0.95 ± 0.08 |
| 3-NO ₂ | 2.90 ± 0.12 | 3.00 ± 0.18 | 0.97 ± 0.06 |

гидролизе / $\rho_{50}^- = 0.437$ / и значений ρ^- для реакции взаимодействия X $ArCH_2SO_2Cl$ с пиридином в диметоксизтане в присутствии анилина / $\rho_{25}^- = 2.35$ / [10] следует тот же вывод — малая чувствительность реакции к структурным изменениям в молекуле в первом случае подтверждает что стадия отщепления протона не является определяющей. Следовательно, стадией определяющей скорость реакции является отделение уходящей группы /фенолят-иона/ с образованием сульфена. Высокие значения ρ^+ для эфиров замещенных фенолов и бензилсульфокислоты / $\rho_{50}^+ = 4.98$ / говорят в пользу такой интерпретации. Образование сульфена можно представить как процесс гетеролитической диссоциации карбаниона:



Низкие значения энтропии активации, а также высокие значения предэкспоненциального множителя, полученные для реакции гидролиза фенилбензилсульфонатов также свидетельствуют о возможности протекания реакции вследствие непосредственного распада карбаниона. Скорость образования сульфена, естественно, должна зависеть от устойчивости продуктов диссоциации карбаниона. В частности, для замещенных фениловых эфиров бензилсульфокислоты от устойчивости соответствующих фенолят-ионов, которая изменяется пропорционально показателям кислотности фенолов. Следовательно, при условии, если процесс щелочного гидролиза фенилбензилсульфонатов лимитируется стадией разрыва связи

S-0, то должна существовать линейная зависимость логарифма констант скоростей гидролиза эфиров замещенного фенола и бензилсульфо кислоты с показателями кислотности соответствующих фенолов, что мы и наблюдаем на рисунке I.

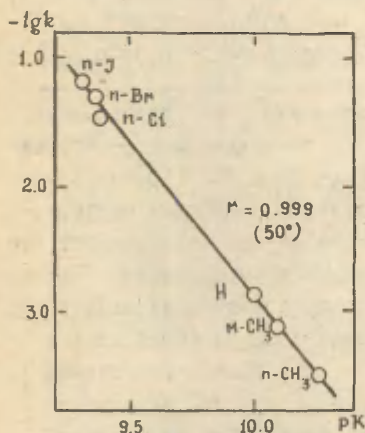


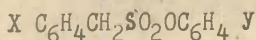
Рис. I. Зависимость $\lg k$ эфиров замещенного фенола и бензилсульфо кислоты от pK соответствующих фенолов [11].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Фенилбензилсульфонаты были синтезированы при взаимодействии соответствующих бензилсульфохлоридов с фенолами в безводном ацетоне в присутствии триэтиламина. Дейтерированные сульфонаты получены при взаимодействии сульфохлоридов с фенолом-D в безводном тетрагидрофуране в присутствии триэтиламина. Полученные продукты очищали перекристаллизацией из метанола. Константы синтезированных эфиров представлены в таблице 4.

Гидролиз эфиров проводился в 70%-ном диоксано-водном /по объему/ растворе при соотношении эфир:щелочь = 1:3. Для изучения кинетики нами был использован титрометрический метод /индикатор - феноловый красный/, описанный [12]. Диоксан очищался по методу [13]. Константы скорости рассчитывались по уравнению второго порядка с учетом двой-

Таблица 4. Свойства синтезированных фениловых эфиров
бензилсульфокислот



| № | X | Y | Т.пл. | Анализ S, % | |
|----|--|-------------------|-----------|-------------|-----------|
| | | | | найдено | вычислено |
| I | H | H | 85.5-86 | 12.68 | 12.91 |
| 2 | 4-CH ₃ | H | 98-99 | 12.09 | 12.22 |
| 3 | 3-CH ₃ | H | 65-66.5 | 12.20 | 12.22 |
| 4 | 4-Cl | H | 80-81 | 11.01 | 11.34 |
| 5 | 3-Cl | H | 61-62 | 11.43 | 11.34 |
| 6 | 4-Br | H | 98-99 | 10.00 | 9.80 |
| 7 | 4-NO ₂ | H | 132-133 | 10.95 | 10.93 |
| 8 | 3-NO ₂ | H | 98-99 | 11.21 | 10.93 |
| 9 | H | 4-CH ₃ | 84.5-85 | 12.31 | 12.22 |
| 10 | H | 3-CH ₃ | 66.5-67.5 | 12.41 | 12.22 |
| 11 | H | 4-Cl | 82.5-83 | 11.52 | 11.34 |
| 12 | H | 4-Br | 87.5-88.5 | 9.86 | 9.80 |
| 13 | H | 4-I | 117-118 | 8.63 | 8.57 |
| 14 | H | 4-NO ₂ | 106-107 | 11.09 | 10.93 |
| | C ₆ H ₅ CH ₂ SO ₂ OC ₆ H ₅ | | 84-85 | - | - |
| | 3-NO ₂ C ₆ H ₄ CH ₂ SO ₂ OC ₆ H ₅ | | 97-98 | - | - |

ного расхода щелочи. Активационные параметры рассчитаны по уравнению Аррениуса. Оценка точности кинетических измерений производилась методом математической статистики [14] при надежности 0.95. Корреляционные параметры рассчитаны по методу наименьших квадратов.

Л и т е р а т у р а

1. Р.В.Визгерг, Ю.Г.Скрыпник, Реакц. способн. орг. соед., **2**, 413 /1972/.
2. Р.В.Визгерг, Ю.Г.Скрыпник, ДАН УРСР, Б, 1009 /1971/.
3. Р.В.Визгерг, Е.К.Савчук, ЖОХ, **26**, 2268 /1956/.

4. Р.В.Визгер, ЖОХ, 28, 1873 /1963/.
5. В.А.Пальм, Р.В.Визгер, ДАН СССР, 142, 1091 /1962/.
6. Р.В.Визгер, Усп. химии, 32, 3 /1963/.
7. Y.Shita, T.Nagai, N.Tokura, Tetrahedron Letters, 34, 3299 /1967/.
8. W.E.Trace, L.W.Christensen, J. Org. Chem., 35, 3968 /1970/.
9. L.W.Christensen, Synthesis, 9, 534 /1973/.
10. J.F.King, T.W.S.Lee, J. Am. Chem. Soc., 91, 6524 /1969/.
11. Справочник химика, изд. "Химия", т.3 /1965/.
12. Р.В.Визгер, Укр. хим. ж., 20, 272 /1954/.
13. Препаративная органическая химия, "Госхимиздат", 161 /1959/.
14. Л.З.Румшиский, Математическая обработка результатов эксперимента, изд. "Наука" /1971/.

КОНСТАНТЫ ИОНИЗАЦИИ 3R-ЗАМЕЩЕННЫХ 2H-1,2,4-БЕНЗО- ТИАДИАЗИН-1,1-ДИОКСИДА

В.П. Черных, В.И. Гридасов

Харьковский фармацевтический институт
Харьков, УССР

Поступило 30 декабря 1974 г.

Методом потенциометрического титрования в 60 % водном диоксане при 25° определены константы ионизации 3-R-замещенных 2H-1,2,4-бензотиадiazин-1,1-диоксида. Установлено, что природа радикала в 3 положении 2H-1,2,4-бензотиадiazин-1,1-диоксида оказывает влияние на константы ионизации внутримолекулярной сульфамидной группы. рКа изученных соединений хорошо коррелируются с σ -константами Гаммета-Тафта. Методом ρ - ρ вычислены константы проводимости электронных влияний NHCO , SO_2NH и SO_2NHNHCO групп.

В продолжение работ по исследованию зависимости между структурой и свойствами сульфамидных производных [1-3] были определены константы ионизации 3-R-замещенных 2H-1,2,4-бензотиадiazин-1,1-диоксида, синтез которых осуществляли по реакции ацилирования о-аминобензолсульфамида эфирами карбоновых кислот.

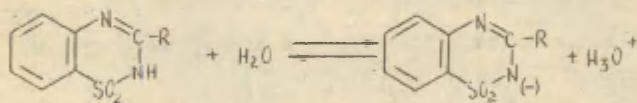
1,2,4-бензотиадiazин-1,1-диоксид является таутомерной системой [4], двойная связь в которой может находиться в 2,3 или 3,4-положениях.



Следовательно, отрицательный заряд, образовавшийся после отщепления протона водорода, может локализоваться на одном из азотов или может распределяться между ними.

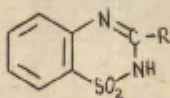
Новелло и сотрудники [4] показали, что в щелочном растворе структура 1,2,4-бензотиадиазин-1,1-диоксидного цикла преимущественно имеет строение I. Нам представлялось интересным изучить влияние природы заместителя в 3-положении на кислотную функцию 3R-2H-1,2,4-бензотиадиазин-1,1-диоксида.

Процесс кислотной ионизации вышеназванных соединений можно представить следующей схемой:



Значения pK_a 3-R-замещенных 2H-1,2,4-бензотиадиазин-1,1-диоксида представлены в табл. I, из данных которой видно, что природа радикала в 3 положении существенно влияет на величины констант ионизации. Ароматические радикалы, введенные в 3 положение 2H-1,2,4-бензотиадиазин-1,1-диоксида (серия А), увеличивают кислотность SO_2NH группы по сравнению с незамещенным соединением № 1. Соединение № 7 имеет две константы ионизации: pK_{aI} характеризует кислотность карбоксильной, а

Т а б л и ц а I
Константы ионизации 3-R-2H-I,2,4-бензотиадин-
I,I-диоксида



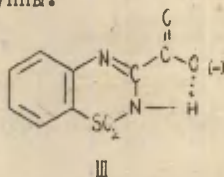
| № соед. | Серия | R | pK _{a1} * в 60% водн. диоксане | pK _{a2} в 60% водн. диоксане |
|-----------------|-------|--|--|---|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| I | | H | 8,85 | — |
| 2 | A | p-CH ₃ OC ₆ H ₄ | 8,94 | — |
| 3 | | p-CH ₃ C ₆ H ₄ | 8,78 | — |
| 4 | | C ₆ H ₅ | 8,36 | — |
| 5 | | p-BrC ₆ H ₄ | 7,94 | — |
| 6 | | p-NO ₂ C ₆ H ₄ | 6,66 | — |
| 7 ^{ЖЖ} | | COOH <u>CONHR^I</u> R ^I | 7,70 | 10,58 |
| 8 | B | (CH ₃) ₂ CH | 8,76 | — |
| 9 | | цикло-C ₆ H ₁₁ | 8,70 | — |
| 10 | | n-C ₄ H ₉ | 8,65 | — |
| 11 | | CH ₂ CH(CH ₃) ₂ | 8,60 | — |
| 12 | | CH ₃ | 8,42 | — |
| 13 | | H | 8,03 | — |
| 14 | B | o-CH ₃ OC ₆ H ₄ | 8,36 | — |
| 15 | | p-CH ₃ OC ₆ H ₄ | 8,23 | — |

Продолжение таблицы I

| I | 2 | 3 | 4 | 5 |
|----|---|--|------|-------|
| I6 | B | $\text{п-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ | 8,12 | - |
| I7 | | $\text{м-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ | 7,98 | - |
| I8 | | C_6H_5 | 7,98 | - |
| I9 | | $\text{м-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$ | 7,94 | - |
| 20 | | $\text{п-ClC}_6\text{H}_4$ | 7,80 | - |
| 21 | | $\text{п-BrC}_6\text{H}_4$ | 7,82 | - |
| 22 | | $\text{м-ClC}_6\text{H}_4$ | 7,70 | - |
| 23 | | $\text{м-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$ | 7,38 | - |
| 24 | | $\text{п-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$ | 7,28 | - |
| 25 | | CONHNH_2 | 7,81 | - |
| | | $\frac{\text{CONHNHCO}^{\text{II}}}{\text{R}^{\text{II}}}$ | | |
| 26 | Г | C_6H_5 | 7,65 | - |
| 27 | | $\text{п-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$ | 7,02 | - |
| | | $\frac{\text{CONHNH}_2\text{O}_2}{\text{R}^{\text{III}}}$ | | |
| 28 | Д | $\text{п-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$ | 7,31 | 10,02 |
| 29 | | $\text{п-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ | 7,27 | 9,81 |
| 30 | | C_6H_5 | 7,20 | 9,73 |
| 31 | | $\text{п-ClC}_6\text{H}_4$ | 7,10 | 9,54 |
| 32 | | $\text{п-BrC}_6\text{H}_4$ | 7,08 | 9,52 |
| 33 | | $\text{м-H}_2\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$ | 7,03 | 9,32 |
| 34 | | $\text{п-H}_2\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$ | 6,95 | 9,24 |
| 35 | | $\text{п-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$ | 6,90 | 9,05 |

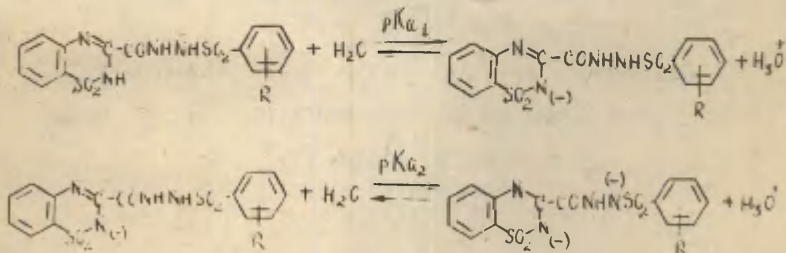
х Средние значения отклонений pK_a составляют $\pm 0,01-0,03$.
 хх pK_{a1} (в воде) 6,48, pK_{a2} (в воде) 9,34.

pK_{a2} - сульфамидной групп. Интересно отметить, что pK_{a2} почти на две единицы больше pK_a незамещенного 2Н-1,2,4-бензотиадиазин-1,1-диоксида (соед. № 1). По-видимому, это можно объяснить образованием в анионе III внутримолекулярной водородной связи, которая препятствует ионизации сульфамидной группы.



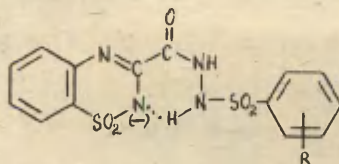
В сериях Б и В показано влияние природы радикала в амидной части 3-*R*-замещенных 2Н-1,2,4-бензотиадиазин-1,1-диоксид-3-карбоновой кислоты на константу ионизации SO_2NH группы. Ароматические радикалы (серия В) в амидной части в большей степени оказывают влияние на кислотность сульфамидной группы, чем алкильные (серия Б).

Введение гидразидной (соед. № 25) и ацилгидразидной (серия Г и Д) групп в 3 положение приводит к уменьшению pK_a 2Н-1,2,4-бензотиадиазин-1,1-диоксида. В серии Д соединения №№ 28-35 имеют две константы диссоциации, процесс которой описывается следующей схемой:



Интересным является то, что R^{III} в серии Д оказывает на pK_{a1} , из-за удаленности реакционного центра, не столь сильное влияние (ΔpK_{a1} у соед. № 28 и № 35 составляет 0,41 ед. pK_a), в то время как эти же радикалы вызывают значительно большее влияние на pK_{a2} (ΔpK_{a2} для тех же соединений составляет 0,97 ед. pK_a). Этот факт свидетельствует о том, что pK_{a1} соединений серии Д может быть отнесено к диссоциации SO_2NH -групп, значения которой того же порядка, что и у незамещенного гидразида 2Н-1,2,4-бензотиадазин-1,1-диоксид-3-карбоновой кислоты.

pK_{a2} характеризует ионизацию сульфогидразидной группы. Однако значения pK_{a2} соединений № 28-35 значительно завышены по сравнению с замещенными амидами аренсульфогидразидов щавелевой кислоты [1] ($\Delta pK_a \approx 1,3$ ед. pK_a). Этот момент также, очевидно, можно объяснить образованием внутримолекулярного циклического иона, в котором имеется возможность образования ВВС между анионом и протоном SO_2NHNH группы (IV).



IV

Константы ионизации серий Б, В и Д были использованы нами для установления корреляционных зависимостей между pK_a и σ -константами [5] (табл. 2).

Т а б л и ц а 2

Параметры корреляции зависимости pK_a ЗR-замещенных
2Н-1,2,4-бензотиадазин-1,1-диоксида от σ (σ^*)-
констант Гаммета (Тафта)

| Серия и № соединений, pK_a которых взяты для составления уравнения | Корреляционное уравнение | r^{**} | s | n |
|---|--|----------|------|-----|
| А (2-6) | $pK_a = (8,38 \pm 0,02) - (2,190 \pm 0,061) \cdot \sigma$ | 0,999 | 0,08 | 8 |
| Б (8-13) | $pK_a = (8,51 \pm 0,03) - (1,029 \pm 0,085) \cdot \sigma^*$ | 0,985 | 0,03 | 8 |
| В (15-24) | $pK_a = (7,99 \pm 0,04) - (0,859 \pm 0,074) \cdot \sigma$ | 0,993 | 0,04 | 8 |
| Д (28-35) | $pK_{a1} = (7,20 \pm 0,01) - (0,398 \pm 0,041) \cdot \sigma$ | 0,996 | 0,03 | 7 |
| Д (28-35) | $pK_{a2} = (9,73 \pm 0,02) - (0,850 \pm 0,042) \cdot \sigma$ | 0,994 | 0,03 | 9 |

Значения реакционных констант (ρ), коэффициента корреляции (r) и стандартного отклонения (s) были рассчитаны методом наименьших квадратов [8].

Сопоставление вычисленных реакционных констант серий А, В и Д позволило нам рассчитать $\rho - \rho$ методом [6] электронную проводимость $CONH$, SO_2NH и $SO_2NHNHCO$ групп (табл. 3).

$$\rho_{CONH} = \rho \text{ серии В} / \rho \text{ ст.серии А}$$

$$\rho_{SO_2NH} = \rho \text{ серии Д} / \rho \text{ ст.серии В}$$

$$\rho_{SO_2NHNHCO} = \rho \text{ серии Д} / \rho \text{ ст.серии А}$$

Т а б л и ц а 3

Электронная проводимость CONH, SO₂NH и
SO₂NNHNCО групп

| Группа | сери́и, содержащей группу | $\rho_{\text{ст.}}$ | χ |
|------------------------|---------------------------|---------------------|--------|
| CONH | 0,859 (В) | 2,190 (А) | 0,392 |
| SO ₂ NH | 0,398 (Д) | 0,859 (В) | 0,463 |
| SO ₂ NNHNCО | 0,398 (Д) | 2,190 (А) | 0,182 |

По данным [7,9] χ_{CONH} и $\chi_{\text{SO}_2\text{NH}}$ соответственно составляют 0,39 и 0,37.

Из данных табл. 3 видно, что полученные величины χ для CONH и SO₂NH групп близки по значению констант проводимости этих групп, найденных из кинетических данных реакции гидразидов ароматических сульфокислот с хлорформатами в бензоле [7]. Сравнивая значения констант проводимости ранее рассчитанной нами оксамидной группы ($\chi_{\text{NHCOCONH}} = 0,195$ [1]) с $\chi_{\text{SO}_2\text{NNHNCО}}$ (табл. 3) можно сделать вывод о равноценности названных групп в отношении электронной проводимости.

Экспериментальная часть

3R-замещенные 2H-1,2,4-бензотиадиазин-1,1-диоксиды получали по методу конденсации натриевых солей о-амино-бензолсульфамида с эфирами оксаминовых кислот [10].

Для титрования использовались соединения, индивидуальность которых подтверждалась данными элементарного ана-

лиза, ИК- и УФ-спектров.

Константы ионизации определены потенциометрическим титрованием в 60 % водном диоксана при 25° с использованием рН-метра рН-340. Методика эксперимента описана нами ранее [1] .

Л и т е р а т у р а

1. П.А. Петюнин, В.П. Черных, В.И. Макурина, "Реакц. способн. орган. соедин." 9, 153 (1972).
2. П.А. Петюнин, В.П. Черных, ЖОрХ 3, 1832 (1967).
3. П.А. Петюнин, В.П. Черных, И.П. Банный, "Реакц. способн. орган. соедин." 7, 162 (1970).
4. F.C.Novello, S.C.Bell, E.L.Abrams, C.Ziegler, J.M.Sprague, J. Org. Chem., 25, 970 (1960).
5. Спр. химика, Изд. "Химия", 3, 954; 959 (1965).
6. В.А. Пальм, Усп.хим., 30, 1069 (1961).
7. А.П. Греков, В.Я. Веселов, Л.И. Замулина, ЖОрХ, 7, 787 (1971).
8. Л.М. Батунер, М.Е. Позин, Математические методы в химической технике. Л., Изд. "Химия", 1971.
9. А.П. Греков, В.Я. Веселов, ЖОрХ, 7, 323 (1971).
10. П.А. Петюнин, В.П. Черных, ЖОрХ, 285 (1966).

УДК 541.127:542.953.7
КИНЕТИКА РЕАКЦИИ АЦИЛИРОВАНИЯ НАТРИЕВЫХ СОЛЕЙ
СУЛЬФАМИДОВ ЭФИРАМИ ОКСАМИНОВЫХ КИСЛОТ

В.П. Черных, Т.С. Джан-Темирова, В.И. Гридасов,
В.И. Макурина

Харьковский фармацевтический институт
Харьков, УССР

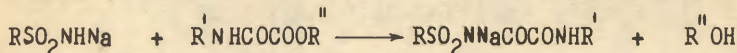
Поступило 28 февраля 1975 г.

Изучена кинетика реакции ацилирования натриевых солей сульфамидов эфирами оксаминовых кислот в абсолютном-метаноле в интервале температур 10–40°C. Рассчитаны константы скорости реакции и ее термодинамические параметры активации. Обсужден механизм этой реакции. Показано, что влияние заместителей в сульфамидном ряду и эфирах оксаминовых кислот на скорость ацилирования подчиняется уравнению Гаммета-Тафта.

Продолжая исследование реакционной способности аренсульфамидов, аренсульфогидразидов и эфиров оксаминовых кислот [1–4] была изучена реакция ацилирования о-аминобензол-, бензил- и алкан-сульфамидов эфирами замещенных оксаминовых кислот.

С целью обсуждения механизма этой реакции, а также для выявления влияния природы заместителей в сульфамидном и эфирном компонентах реакции на скорость ацилирования, были

проведены кинетические исследования взаимодействия натриевых солей о-аминобензол-, бензил- и алкан-сульфамидов с эфирами оксаминовых кислот следующих реакционных серий:



| I | II | III | |
|---|------------------------|-------------------------------------|------------|
| R = o-H ₂ NC ₆ H ₄ , | R' = Алк, | R'' = C ₂ H ₅ | (серия А); |
| R = o-H ₂ NC ₆ H ₄ , | R' = Ат, | R'' = C ₂ H ₅ | (серия Б); |
| R = C ₆ H ₅ CH ₂ , | R' = Алк, | R'' = C ₂ H ₅ | (серия В); |
| R = C ₆ H ₅ CH ₂ , | R' = Ат, | R'' = C ₂ H ₅ | (серия Г); |
| R = C ₄ H ₉ , | R' = Алк, | R'' = C ₂ H ₅ | (серия Д); |
| R = C ₄ H ₉ , | R' = Ат, | R'' = C ₂ H ₅ | (серия Е); |
| R = Алк, | R' = CH ₃ , | R'' = C ₂ H ₅ | (серия Ж); |
| R = C ₄ H ₉ , | R' = CH ₃ , | R'' = Алк | (серия З). |

Кинетические измерения проводились по методике [1] при концентрации 0,05 моль/л в интервале температур 10–40°C в абсолютном метаноле. Оценка точности полученных результатов производилась по методу математической статистики (надежность 0,95) [5]. Данные по кинетике реакции ацилирования представлены в табл. I. Константы скорости реакции (K), энергия активации по Аррениусу (E_A), предэкспоненциальные факторы (*lg*PZ), энтропия (ΔS[‡]), свободная энергия (ΔG[‡]) и энтальпия (ΔH[‡]) активации рассчитаны по формулам [6,7].

Исследуемая реакция необратима и подчиняется кинетическому уравнению второго порядка, о чем свидетельствуют

Т а б л и ц а I

Кинетические данные реакции $\text{RSO}_2\text{NHNa} + \text{R}'\text{NHCOOOR}''$

(K и $\lg PZ$ в л/моль. сек; E_A , ΔG^\ddagger и ΔH^\ddagger в ккал/моль; ΔS^\ddagger в ккал/моль · град.)

| № сое- ди- нения | Серия | R, R', R'' | K · 10 ² | | E _A | $\lg PZ$ | - ΔS^\ddagger | ΔG^\ddagger | ΔH^\ddagger |
|---------------------------|-------|---|---------------------|-----------|----------------|----------|-----------------------|---------------------|---------------------|
| | | | 25° | 40° | | | | | |
| I | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
| I | A | R | | | | | | | |
| 2 | | H | 1,02±0,06 | 3,10±0,11 | 13,73 | 8,08 | 23,60 | 20,32 | 13,13 |
| 3 | | CH ₃ | 0,72±0,08 | 2,62±0,03 | 15,96 | 9,54 | 17,83 | 20,41 | 15,35 |
| 4 | | C ₂ H ₅ | 0,69±0,10 | 2,55±0,07 | 16,15 | 9,68 | 16,24 | 20,50 | 15,54 |
| 5 | | CH ₂ CH(CH ₃) ₂ | 0,70±0,07 | 2,50±0,12 | 15,72 | 9,38 | 17,63 | 20,50 | 15,12 |
| 6 | B | C ₄ H ₉ | 0,65±0,14 | 2,47±0,17 | 16,49 | 9,91 | 15,20 | 20,53 | 15,89 |
| 7 | | p-ClC ₆ H ₄ | 2,39±0,19 | 4,35±0,11 | 7,40 | 3,81 | 43,14 | 19,97 | 6,79 |
| 8 | | m-CH ₃ OC ₆ H ₄ | 2,13±0,13 | 3,98±0,07 | 7,72 | 3,99 | 42,27 | 20,03 | 7,11 |
| | | C ₆ H ₅ | 1,94±0,05 | 3,88±0,11 | 8,56 | 4,57 | 39,64 | 20,06 | 7,96 |

Продолжение таблицы I

| I | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
|----|---|--------------------------------------|----------------|----------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 9 | Б | $m\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ | $1,91\pm 0,17$ | $3,81\pm 0,10$ | 8,53 | 4,54 | 39,78 | 20,07 | 7,92 |
| 10 | | $n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ | $1,78\pm 0,12$ | $3,71\pm 0,08$ | 9,43 | 5,15 | 36,98 | 20,11 | 8,82 |
| 11 | | $n\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$ | $1,59\pm 0,02$ | $3,40\pm 0,03$ | 9,39 | 5,09 | 37,26 | 20,16 | 8,78 |
| 12 | В | H | $1,43\pm 0,14$ | $3,10\pm 0,11$ | 9,56 | 5,17 | 36,91 | 20,23 | 8,95 |
| 13 | | CH_3 | $1,08\pm 0,10$ | $4,08\pm 0,14$ | 16,42 | 10,08 | 14,43 | 20,23 | 15,81 |
| 14 | | C_3H_7 | $0,92\pm 0,01$ | $2,63\pm 0,17$ | 12,98 | 7,48 | 26,32 | 20,41 | 12,37 |
| 15 | | $\text{OH}_2\text{CH}(\text{OH})_2$ | $0,94\pm 0,08$ | $2,57\pm 0,14$ | 12,43 | 7,09 | 28,12 | 20,41 | 11,82 |
| 16 | Г | C_4H_9 | $0,91\pm 0,05$ | $2,60\pm 0,09$ | 12,97 | 7,47 | 26,36 | 20,42 | 12,36 |
| 17 | | $m\text{-ClC}_6\text{H}_4$ | $3,77\pm 0,09$ | $6,02\pm 0,02$ | 5,78 | 2,82 | 47,65 | 19,73 | 5,17 |
| 18 | | $n\text{-ClC}_6\text{H}_4$ | $3,47\pm 0,14$ | $5,82\pm 0,09$ | 6,39 | 3,23 | 45,78 | 19,77 | 5,78 |
| 19 | | $m\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$ | $3,01\pm 0,12$ | $5,49\pm 0,07$ | 7,43 | 3,92 | 42,59 | 19,83 | 6,82 |
| 20 | Г | C_6H_5 | $2,74\pm 0,14$ | $5,25\pm 0,08$ | 8,03 | 4,33 | 40,73 | 19,87 | 7,42 |
| 21 | | $m\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ | $2,76\pm 0,17$ | $5,13\pm 0,12$ | 7,66 | 4,06 | 41,98 | 19,88 | 7,05 |
| 22 | | $n\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$ | $2,38\pm 0,06$ | $4,93\pm 0,11$ | 8,99 | 4,98 | 37,78 | 19,93 | 8,39 |

Продолжение таблицы I

| I | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
|----|---|---|-----------|------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 23 | A | H | 4,07±0,09 | 7,75±0,10 | 7,96 | 4,45 | 40,21 | 19,63 | 7,35 |
| 24 | | CH ₃ | 2,51±0,13 | 5,60±0,07 | 9,92 | 5,67 | 34,59 | 19,88 | 9,31 |
| 25 | | C ₃ H ₇ | 2,17±0,14 | 5,74±0,08 | 12,02 | 7,15 | 27,83 | 19,91 | 11,41 |
| 26 | | OH ₃ CH(CH ₃) ₂ | 2,12±0,17 | 5,49±0,14 | 11,76 | 6,95 | 28,75 | 19,93 | 11,15 |
| 27 | | C ₄ H ₉ | 2,10±0,19 | 5,57±0,17 | 12,05 | 7,16 | 27,78 | 19,93 | 11,44 |
| 28 | E | m-ClC ₆ H ₄ | 7,00±0,03 | 11,70±0,13 | 6,35 | 5,50 | 44,53 | 19,34 | 5,74 |
| 29 | | p-ClC ₆ H ₄ | 6,00±0,07 | 11,00±0,09 | 7,49 | 4,27 | 41,01 | 19,41 | 6,88 |
| 30 | | m-CH ₃ OC ₆ H ₄ | 5,40±0,03 | 10,50±0,07 | 8,03 | 4,63 | 39,35 | 19,45 | 7,43 |
| 31 | | C ₆ H ₅ | 5,00±0,09 | 10,00±0,13 | 8,56 | 4,98 | 37,76 | 19,49 | 7,96 |
| 32 | | n-CH ₃ C ₆ H ₄ | 4,20±0,13 | 9,37±0,14 | 9,68 | 5,73 | 34,32 | 19,56 | 9,07 |
| 33 | X | <u>R</u> | | | | | | | |
| | | C ₆ H ₅ CH ₂ | 1,00±0,19 | 4,00±0,19 | 16,42 | 10,08 | 14,44 | 20,23 | 15,81 |
| 34 | | CH ₃ | 1,81±0,21 | 4,88±0,17 | 12,25 | 7,25 | 27,39 | 20,02 | 11,65 |
| 35 | | C ₂ H ₅ | 2,06±0,14 | 5,35±0,21 | 11,79 | 6,96 | 28,69 | 19,95 | 11,18 |

Продолжение таблицы I

| I | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
|----|---|---------------------------------------|-----------------|-----------------|-------|------|-------|-------|-------|
| 36 | { | $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ | 2,22 \pm 0,13 | 5,48 \pm 0,16 | 11,16 | 6,53 | 30,65 | 19,92 | 10,56 |
| 37 | | C_4H_9 | 2,51 \pm 0,17 | 5,60 \pm 0,19 | 9,91 | 5,67 | 34,59 | 19,88 | 9,31 |
| 38 | | $\frac{\text{P}}{\text{CH}_3}$ | 2,71 \pm 0,16 | 6,40 \pm 0,13 | 10,62 | 6,22 | 32,09 | 19,81 | 10,01 |
| 39 | { | C_2H_5 | 2,29 \pm 0,10 | 5,66 \pm 0,09 | 11,05 | 6,46 | 30,98 | 19,90 | 10,44 |
| 40 | | $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ | 1,87 \pm 0,07 | 4,66 \pm 0,07 | 15,15 | 9,23 | 18,31 | 20,11 | 14,52 |
| 41 | | C_4H_9 | 1,97 \pm 0,09 | 5,33 \pm 0,10 | 12,30 | 7,32 | 27,08 | 19,96 | 11,69 |

Примечание: I. В сериях (А,Б) R = o-H₂NC₆H₄; (В,Г) - R = C₆H₅CH₂; (Д,Е,З) - R = C₄H₉;
(А,З) - R' = CH₃; (А,Б) - R' = C₂H₅; (З) - R' = CH₃.

2. Число опытов (n) составляло 2-3; количество измерений (i) в одном опыте - (6-8).

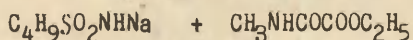
3. Даны среднearифметические значения констант со среднеквадратичной ошибкой.

постоянство констант скоростей, рассчитанных по уравнению указанного порядка [7]. Кинетические кривые, построенные в координатах "выход-время" указывают на отсутствие автокаталитических процессов.

Линейная зависимость между величинами $\lg k$ и T^{-1} (табл. 2, $\gamma = 0,997$) свидетельствует о том, что реакция ацилирования натриевых солей сульфамидов эфирами оксаминовых кислот подчиняется уравнению Аррениуса.

Т а б л и ц а 2

Зависимость $\lg k$ от температуры для реакции



| $t^{\circ}C$ | 10 | 15 | 20 | 25 | 30 | 35 | 40 |
|----------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| $k \cdot 10^2$ | 0,85 $\pm 0,12$ | 1,16 $\pm 0,09$ | 1,48 $\pm 0,07$ | 2,29 $\pm 0,10$ | 3,32 $\pm 0,04$ | 4,45 $\pm 0,08$ | 5,60 $\pm 0,09$ |

Из данных табл. I видно, что замена алкильного радикала в амидной части эфирного компонента (П, серии А,В) на ароматический (серии Б,Г), а также замена фенильного и бензильного радикалов (серии А-Г) в сульфамиде (I) на жирный (серии Д,Е) приводит к увеличению константы скорости реакции. Ускоряющее влияние заместителей жирного ряда и замедляющее влияние ароматических заместителей в сульфамиде (I)

указывает на то, что скорость ацилирования определяется электронной плотностью на атоме азота, т.е. его нуклеофильностью.

Энергии активации (E_A) закономерно меняются с введением заместителей в сульфамидный (I) и эфирный (II) компоненты и также как логарифмы констант скоростей хорошо коррелируются с σ -константами Гаммета-Тафта (табл. 3). Наблюдаемая для исследуемой реакции линейная связь $\lg k$ и E_A с σ -константами Гаммета-Тафта является конкретным выражением принципа линейности свободных энергий (ЛСЭ) [9,10]. Исследуя изучаемую реакцию с помощью принципа ЛСЭ было также установлено, что реакционные серии являются изокинетическими [11], о чем свидетельствует линейная зависимость между энтальпийной и энтропийной составляющей свободной энергии активации ($\tau = 0,999$, $S = 0,038$ серия А; $\tau = 0,999$, $S = 0,031$ серия Б; $\tau = 0,999$, $S = 0,024$ серия В; $\tau = 0,999$, $S = 0,042$ серия Г; $\tau = 0,999$, $S = 0,053$ серия Д; $\tau = 0,999$, $S = 0,048$ серия Е; $\tau = 0,999$, $S = 0,036$ серия Ж; $\tau = 0,980$, $S = 0,069$ серия З).

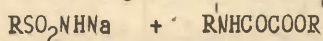
Однако, в качестве более точного критерия соблюдения изокинетического соотношения является изучение корреляции между логарифмами констант скоростей, взятых при различных температурах [12-15]. Найденная зависимость между $\lg k^{40^\circ}$ - $\lg k^{25^\circ}$ для изученных реакционных серий свидетельствует о высокой степени корреляции между этими величинами (табл. 3).

Рассчитанные величины изокинетических температур (табл. 3) лежат выше области температур, при которых про-

Т а б л и ц а 3

Параметры корреляции зависимостей $\lg k$ и E_A от

σ -Гаммета-Тафта и $\lg k^{40^\circ} - \lg k^{25^\circ}$ для реакции



| Се- рия | Корреляционное уравнение реакции | r | S |
|------------|--|-------|-------|
| 1 | 2 | 3 | 4 |
| А | $\lg k^{25^\circ} = -2,114 \pm 0,012 + (0,288 \pm 0,026) \cdot \sigma^*$ | 0,998 | 0,014 |
| | $\lg k^{40^\circ} = -1,582 \pm 0,002 + (0,151 \pm 0,009) \cdot \sigma^*$ | 0,995 | 0,021 |
| | $E_A = 15,71 \pm 0,15 - (3,931 \pm 0,662) \cdot \sigma^*$ | 0,961 | 1,562 |
| | $\lg k^{40^\circ} = -0,486 \pm 0,085 + (0,514 \pm 0,016) \lg k^{25^\circ}$ | 0,991 | 0,001 |
| | Т. изокинет. = 331° | | |
| Б | $\lg k^{25^\circ} = -1,705 \pm 0,003 + (0,341 \pm 0,018) \cdot \sigma$ | 0,995 | 0,018 |
| | $\lg k^{40^\circ} = -1,410 \pm 0,004 + (0,186 \pm 0,023) \cdot \sigma$ | 0,970 | 0,024 |
| | $E_A = 8,38 \pm 0,09 - (4,410 \pm 0,551) \cdot \sigma$ | 0,971 | 0,573 |
| | $\lg k^{40^\circ} = -0,474 \pm 0,024 + (0,549 \pm 0,061) \lg k^{25^\circ}$ | 0,999 | 0,003 |
| | Т. изокинет. = 333° | | |
| В | $\lg k^{25^\circ} = -1,990 \pm 0,007 + (0,307 \pm 0,031) \cdot \sigma^*$ | 0,985 | 0,053 |
| | $\lg k^{40^\circ} = -1,533 \pm 0,008 + (0,109 \pm 0,017) \cdot \sigma^*$ | 0,995 | 0,018 |
| | $E_A = 12,14 \pm 0,16 - (5,263 \pm 0,612) \cdot \sigma^*$ | 0,986 | 1,454 |
| | $\lg k^{40^\circ} = -0,773 \pm 0,040 + (0,399 \pm 0,020) \lg k^{25^\circ}$ | 0,988 | 0,012 |
| | Т. изокинет. = 324° | | |
| | $\lg k^{25^\circ} = -1,554 \pm 0,006 + (0,361 \pm 0,031) \cdot \sigma$ | 0,986 | 0,034 |

| I | 2 | 3 | 4 |
|---|--|-------|-------|
| Г | $lg K^{40^0} = -1,279 \pm 0,002 + (0,166 \pm 0,007) \cdot \zeta$ | 0,996 | 0,003 |
| | $E_A = 7,82 \pm 0,15 - (5,573 \pm 0,781) \cdot \zeta$ | 0,963 | 0,355 |
| | $lg K^{40^0} = -0,580 \pm 0,029 + (0,449 \pm 0,019) lg K^{25^0}$ | 0,990 | 0,001 |
| | Т. изокинет. = 327^0 | | |
| Д | $lg K^{25^0} = -1,612 \pm 0,004 + (0,457 \pm 0,016) \cdot \zeta^*$ | 0,998 | 0,037 |
| | $lg K^{40^0} = -1,229 \pm 0,007 + (0,233 \pm 0,031) \cdot \zeta^*$ | 0,975 | 0,054 |
| | $E_A = 10,89 \pm 0,29 - (6,391 \pm 1,210) \cdot \zeta^*$ | 0,960 | 1,870 |
| | $lg K^{40^0} = -0,418 \pm 0,068 + (0,503 \pm 0,042) lg K^{25^0}$ | 0,965 | 0,005 |
| | Т. изокинет. = 330^0 | | |
| | $lg K^{25^0} = -1,304 \pm 0,003 + (0,387 \pm 0,014) \cdot \zeta$ | 0,998 | 0,005 |
| Е | $lg K^{40^0} = -0,999 \pm 0,001 + (0,179 \pm 0,003) \cdot \zeta$ | 0,999 | 0,001 |
| | $E_A = 8,66 \pm 0,07 - (5,936 \pm 0,357) \cdot \zeta$ | 0,995 | 0,138 |
| | $lg K^{40^0} = -0,399 \pm 0,005 + (0,460 \pm 0,004) lg K^{25^0}$ | 0,999 | 0,001 |
| | Т. изокинет. = 327^0 | | |
| Ж | $lg K^{25^0} = -1,757 \pm 0,012 - (0,962 \pm 0,092) \cdot \zeta^*$ | 0,987 | 0,057 |
| | $lg K^{40^0} = -1,308 \pm 0,002 - (0,386 \pm 0,015) \cdot \zeta^*$ | 0,998 | 0,009 |
| | $E_A = 12,77 \pm 0,32 + (16,39 \pm 2,382) \cdot \zeta^*$ | 0,970 | 1,471 |
| | $lg K^{40^0} = -0,617 \pm 0,044 - (0,393 \pm 0,025) lg K^{25^0}$ | 0,991 | 0,003 |
| | Т. изокинет. = 324^0 | | |
| | $lg K^{25^0} = -1,555 \pm 0,021 + (1,568 \pm 0,092) \cdot \zeta^*$ | 0,780 | 0,217 |

| 1 | 2 | 3 | 4 |
|---|--|-------|-------|
| 3 | $\lg k^{40^\circ} = -1,190 \pm 0,002 + (0,810 \pm 0,009) \cdot \zeta^*$ | 0,862 | 0,021 |
| | $\lg k^{40^\circ} = -0,514 \pm 0,061 + (0,442 \pm 0,035) \lg k^{25^\circ}$ | 0,980 | 0,004 |
| | Т. изокинет. = 326° | | |

Примечание:

1. Значения реакционных констант (ρ), коэффициентов корреляции (ζ) и стандартных отклонений (S) были рассчитаны методом наименьших квадратов [8].
2. Данные соедин. № 13 не включались в корреляцию.

водились кинетические исследования; поэтому с повышением температуры чувствительность реакции к влиянию заместителей уменьшается [16].

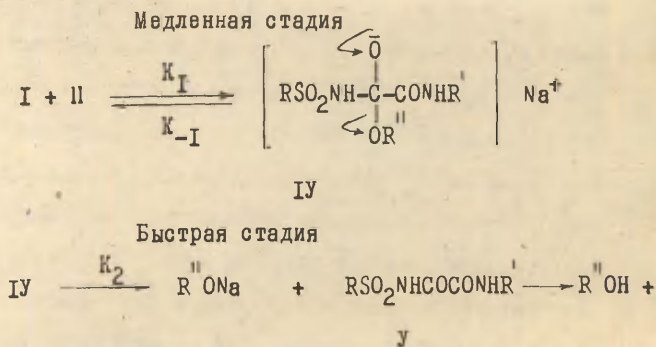
Анализ корреляционных уравнений (табл. 3) показывает, что реакционные константы для исследованных серий отличаются как по абсолютной величине, так и по знаку. Сульфамидный компонент (I) более чувствителен к полярным влияниям заместителей (ρ в серии Ж), чем эфирный (II) (ρ в сериях А-Е). Различия в величинах ρ можно объяснить различной удаленностью заместителей от реакционных центров: в сульфамиде (I) нуклеофильный центр реакции (группа NHNa) отделен от алкила группой SO_2 , а в эфире (II) электрофильный центр реакции (группа COOR') отделен группой $-\text{NHCO}-$.

Интересным было пронаблюдать как изменяется чувствительность реакции ацилирования сульфамидов (I) при изме-

нении природы радикала в эфирном компоненте сложноэфирной группы. Оказалось, что радикалы в алкоксильной группе оказывают более сильное влияние на электрофильный центр эфира (II, серия З $\rho^{25^\circ} = -1,568$, $\rho^{40^\circ} = -0,810$), чем радикалы при амидном азоте (ρ серий А-Е). Это объясняется пространственной близостью АІКО-группы к электрофильному центру эфира (II).

Для соединений серии З все экспериментальные точки зависимости $\lg k - \sigma^*$ лежат на прямой, кроме точки изопропильного радикала, которая выпадает из общей корреляции, по-видимому, из-за стерических препятствий. Включение величины константы скорости этой точки в корреляцию и приводит к довольно низкому значению коэффициентов корреляции ($\gamma = 0,780$ и $0,862$).

На основании вышеизложенного механизм реакции ацилирования натриевых солей о-аминобензол-, бензил- и алкансульфамидов эфирами оксаминовых кислот можно представить в следующем виде:



В первой стадии реакции сульфамид своим отрицательным зарядом на азоте координируется с углеродом карбалкоксильной группы, несущий дробный положительный заряд, в результате чего образуется комплекс состава (IV). Во второй стадии промежуточный комплекс IV отщепляет алкоголь натрия и образует замещенный амид R-сульфонилоксаминовой кислоты (V). Последний в результате обменной реакции с алкоголем натрия превращается в натриевую соль (III). Скорость реакции определяется стадией образования комплекса (IV). Применяя метод стационарного состояния $[I^*]$ концентрация (IV) может быть выражена уравнением:

$$[IV] = \frac{K_I \cdot [I] \cdot [II]}{K_{-I} + K_2}$$

Так как реакция сдвинута в сторону (III), то скорость ее описывается выражением:

$$\frac{d[III]}{dt} = \frac{K_I \cdot K_2 \cdot [I] \cdot [II]}{K_{-I} + K_2} = K_{\text{экс.}}$$

Но поскольку $K_2 \gg K_{-I}$, то $K_{\text{экс.}}$ практически совпадает с K_I , т.к. $K_{\text{экс.}} = K_I$.

Существование линейной зависимости в координатах $\lg k - \sigma$, $E_A - \sigma$, $\Delta H^\ddagger - \Delta S^\ddagger$, $\lg k^{40^\circ} - \lg k^{25^\circ}$ согласно Пальму, Визгерту [18] и Экснеру [12] подтверждает однородность предложенного механизма в исследованных реакционных сериях.

Экспериментальная часть

Получение и очистка веществ

о-Аминобензолсульфамид получали восстановлением о-нитробензолсульфамида по методике [19].

Бензил- и алкан-сульфамиды получали по реакции амидирования бензил- и алкан-сульфохлоридов [20-23] с последующей кристаллизацией полученных веществ до постоянной температуры плавления.

Эфиры N-R-замещенных оксаминовых кислот получали по методике [24]. Константы соответствовали литературным данным.

Абсолютный метанол готовился по методу [25].

Методика кинетических измерений описана в [1].

Математическая обработка экспериментальных данных проводилась на ЭВМ "Наири-2".

Л и т е р а т у р а

1. П.А. Петюнин, В.П. Черных, ЖОРХ, 3, 1832 (1967).
2. П.А. Петюнин, В.П. Черных, И.П. Банный, "Реакц.способн. орган. соедин.", 7, 162 (1970).
3. В.П. Черных, В.И. Макурина, П.А. Петюнин, Укр. хим. ж., 40, 414 (1974).
4. П.А. Петюнин, В.П. Черных, В.И. Макурина, Тезисы Всесоюзного совещания по проблеме "Механизмы гетеро-литических реакций", Л., 155 (1974).

5. Н.П. Комарь, ЖАХ, 7, 325 (1952).
6. С. Глесстон, К. Лейдлер, Г. Эйринг. Теория абсолютных скоростей реакций, ИЛ, М., 1948, стр. 402.
7. К. Лейдлер. Кинетика органических реакций, "Мир", М., 1966, стр. 53.
8. Л.М. Батунер, М.Е. Позин. Математические методы в химической технике, "Химия", Л., 1971.
9. В.А. Пальм. Основы количественной теории органических реакций, "Химия", Л., 1967.
10. Ю.А. Жданов, В.И. Минкин. Корреляционный анализ в органической химии. Изд. Ростовского университета; 1966.
11. J.E. Leffler, *J. Org. Chem.*, 20, 1202 (1955).
12. O. Exner, *Nature*, 201, 488 (1964).
13. O. Exner, *Collect. Czechosl. Chem. Commun.*, 29, 1094 (1964).
14. R. C. Petersea, *J. Org. Chem.*, 29, 3133 (1964).
15. R. C. Peterzen, *J. Mc. Graf. J. Am. Chem. Soc.*, 83, 3815 (1961).
16. В.В. Синев, О.Ф. Гинзбург, Э.И. Квят, ЖОХ, 38, 112 (1968).
17. Г. Беккер. Введение в электронную теорию органических реакций, "Мир", М., 1965, стр. 107.
18. В.А. Пальм, Р.В. Визгерт, ДАН СССР, 142, 1091 (1962).
19. Л.Н. Николенко. Лабораторный практикум по промежуточным продуктам и красителям, Изд. "Высшая школа", М., 1965, стр. 104.

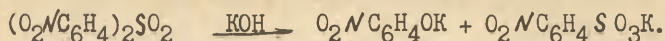
20. В.М. Островская, Т.Н. Марьяшкина. Методы получения хим. реактивов и препаратов, М., 22, 123 (1970).
21. А.Г. Косцова, ЖОХ, 18, 729 (1948).
22. А.Г. Косцова, ЖОХ, 23, 742 (1953).
23. А.Г. Косцова, ЖОХ, 11, 63 (1941).
24. П.А. Петюнин, ЖОХ, 22, 701 (1952).
25. Препаративная органическая химия (под. ред. Н.С.Вульфсона), ГХИ, М., 1959, стр. 158.

КИНЕТИКА ЩЕЛОЧНОГО ГИДРОЛИЗА ИЗОМЕРНЫХ
НИТРОДИФЕНИЛСУЛЬФОНОВС.С. ГИТИС, А.В. ИВАНОВ, А.Я. КАМИНСКИЙ,
З.А. ЛЕРМАН, Л.А. ГРАЧЕВА, Г.И. ГАЛКИНА.Всесоюзный научно-исследовательский и
проектный институт мономеров (г. Тула).Поступило 23 августа 1974 г.
30 декабря 1974 г.

Изучена кинетика щелочного гидролиза в воде изомерных нитродифенилсульфонов при температуре 60–95°C в псевдомолекулярных условиях. Полученные константы псевдопервого и второго порядков показывают, что с увеличением степени активации в одном кольце, скорость гидролиза увеличивается. Введение нитрогруппы в незамещенное кольцо нитродифенилсульфонов снижает скорость омыления. Такое дезактивирующее действие нитрогруппы может быть обусловлено образованием циклической структуры на стадии промежуточного σ -комплекса за счет водородной связи атакующей оксигруппы и атома кислорода мостика SO_2 . Все исследуемые соединения по мере уменьшения скорости омыления располагаются в ряд:

2,4>2',4,4'>2>2,2'>2,3'>4,4,3'>2,4'>4,4'>3,3'

Проблеме передачи электронного влияния заместителей из одного кольца в другое в бифенильных системах с гетеромостиками между ядрами посвящено значительное число работ [1–9]. В гораздо меньшей степени исследовано влияние заместителей в ароматических кольцах на свойства и относительную реакционную способность мостиковых групп [10–22]. В настоящей работе изучена кинетика щелочного гидролиза нитродифенилсульфонов с целью установления связи их строения с реакционной способностью. В результате реакции образуется смесь солей нитрофенола и нитробензолсульфокислоты:



Изучение спектров поглощения модельных соединений и продуктов реакции (рис. 1) показывает, что в области 350–450 нм поглощают лишь образующиеся нитрофенолаты калия.

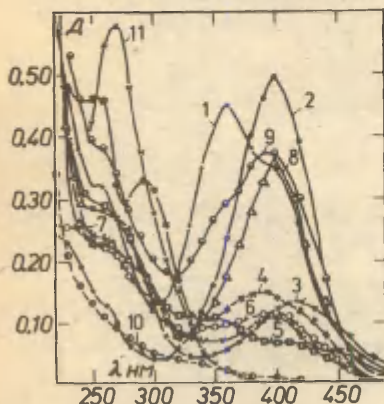


Рис. 1. Спектры поглощения в 1*N* водном растворе КОН:1. Фенолаты калия: 1. 2,4-Динитро; 2. п-Нитро-; 3. о-Нитро; 4. м-Нитро-; П. Реакционная система после омыления: 5. 2,3'-ДНДФС; 6. 3,4'-ДНДФС; 7. 2,4'-ДНДФС; 8. 4,4'-ДНДФС; 9. 2,4,4'-ТНДФС; Ш. Модельные соединения: 10. 4,4'-ДНДФС; 11. п-Нитробензолсульфокислота.

Следовательно, за скоростью процесса удобно следить, определяя спектрофотометрически их концентрацию в реакционном растворе в точке 410 нм.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изомерные моно- и динитродифенилсульфоны (ДНДФС) получали и очищали известными методами [23–29] (табл. 1). Кроме того, был изучен также щелочной гидролиз 3,3'-динитродифенилсульфона и 2,4,4'-тринитродифенилсульфона, полученных по методу [30–31], О-, М-, П-Нитрофенолы и 2,4-динитрофенол очищали многократной кристаллизацией. Методика проведения кинетических измерений аналогична описанной ранее [13]. Опыты проводили в стеклянном термостатируемом растворе ёмкостью 500 мл, из которого во времени отбирали пробы, охлаждали, фильтровали и спектрофотометрировали в кювете толщиной 5 см. Для проведения реакции в гомогенных условиях концентрация исследуемых соединений была выбрана порядка $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л. При этом изменение концентрации не влияет на величину константы скорости псевдопервого порядка (рис. 2).

Для количественной обработки результатов измерений в точке 410 нм определены молярные коэффициенты погашения (ϵ)

соответствующих нитрофенолятов калия: 2,4-динитрофенолят 9300 ± 50 (410nm), 13700 ± 550 (360nm); п-нитрофенолят 15200 ± 250 (410nm), 8250 ± 250 (360nm); о-нитрофенолят 3600 ± 10 (410nm); м-нитрофенолят 1250 ± 25 (410nm).

Было также установлено, что во всех случаях реакция омыления сульфонов протекает полностью. Как видно из таблицы I, наблюдается достаточно хорошее совпадение величин конечных оптических плотностей реакционных растворов экспериментальной и расчетной.

Таблица I.

Значение экспериментальной (D_{∞} эксп.) и расчетной (D_{∞} расч.) оптических плотностей, полученных при гидролизе нитродифенилсульфонов

| Исходные соединения | Т. пл. лит. °C | D_{∞} расч. | D_{∞} эксп. |
|------------------------------|----------------------|--------------------|--------------------|
| 2,2',4,4'-ТНДФС ^а | 175 [23] | 0,784 | 0,800 |
| 2,4'-ДНДФС ^б | 157 [24] | 0,604 | 0,600 |
| 4,4'-ДНДФС | 282 [27] | 0,552 | 0,520 |
| 3,4'-ДНДФС | 185-187 ^в | 0,666 | 0,648 |
| 2,3'-ДНДФС | 175-176 ^г | 0,232 | 0,212 |
| 2,2'-ДНДФС | 164 [25] | 0,238 | 0,219 |
| 2,4'-ДНДФС | 196 [26] | 1,050 | 1,000 |
| 2 - НДФС | 147,5 [28] | 0,274 | 0,252 |
| 4 - НДФС | 143 [29] | 0,765 | 0,760 |

а) Т - тетра; б) Д - ди; в) Найдено: % С - 47,05; Н - 2,65; N - 9,09; S - 10,36; $C_{12}H_8N_2O_6S$. Вычислено: % С - 46,80; Н - 2,60; N - 9,10; S - 10,40; г) Найдено: % С - 47,00; Н - 2,63; N - 9,10; S - 10,35; $C_{12}H_8N_2O_6S$. Вычислено: % С - 46,80; Н - 2,60; N - 9,10; S - 10,40.

Линейная зависимость $\lg(D_{\infty} - D)$ от времени при постоянном содержании щелочи в растворе показывает, что исследуемый гидролиз является реакцией первого порядка по исходному соединению (рис. 2). Величины псевдомономолекулярных констант скорости, приведенные в таблице 2, являются средними из трех или более параллельных измерений. Из рисунка 3 видно, что константы скорости псевдопервого порядка линейно

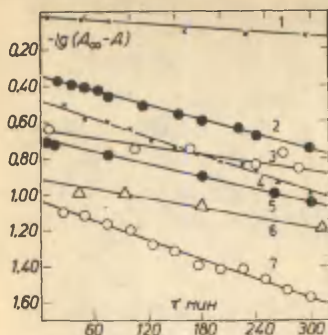


Рис.2. Зависимость $\lg(A_{\infty} - A) - \tau$ при омылении нитродифенилсульфонов:

1. 3,4'-ДНДФС ($C = 1,26 \cdot 10^{-5}$ м/л);
2. 2,2',4,4'-ТНДФС ($C = 1,64 \cdot 10^{-5}$ м/л);
3. 2-НДФС ($C = 1,52 \cdot 10^{-5}$ м/л);
4. 2,4'-ДНДФС ($C = 3,31 \cdot 10^{-5}$ м/л);
5. 2,2'-ДНДФС ($C = 1,36 \cdot 10^{-5}$ м/л);
6. 2,3'-ДНДФС ($C = 1,29 \cdot 10^{-5}$ м/л);
7. 2,4'-ДНДФС ($C = 1,09 \cdot 10^{-5}$ м/л);

Для 4 и 7 масштаб времени вверх.

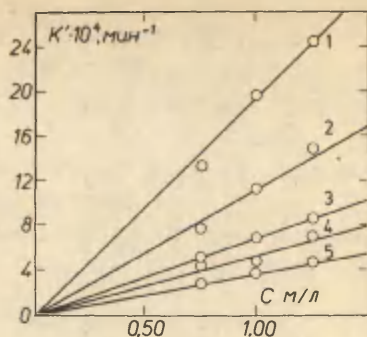


Рис.3. Зависимость константы скорости псевдопервого порядка (K') от кон-

- центрации щелочи при омылении нитродифенилсульфонов: 1. 2,2' - ДНДФС; 2. 2,3' - ДНДФС; 3. 3,4' - ДНДФС; 4. 2,4' - ДНДФС; 5. 4,4' - ДНДФС;

зависят от концентрации щелочи, т.е. и по второму компоненту реакция имеет первый порядок. Таким образом, исследуемый щелочной гидролиз является процессом второго порядка. По данным рисунка 3 были получены бимолекулярные константы скорости реакции омыления (табл. 3). В результате измерения кинетики при различных температурах построены Аррениусовские графики и по известным формулам [32,33] определены активационные параметры ΔE , ΔH , ΔS реакции щелочного гидролиза (табл.3).

В случае омыления 2,4,4'-тринитродифенилсульфона, где гидролиз идет по двум реакционным центрам, для определения степени омыления по каждому из них проводилось измерение оптической плотности в двух точках 360 и 410 нм.

Таблица 2.

Константы псевдопервого порядка ($K \cdot 10^4 \text{ мин}^{-1}$) щелочного омыления
изомерных нитродифенилсульфонов (ошибка определений $\pm 0,2 \cdot 10^{-4} \text{ мин}^{-1}$)

| № п/п | Исследуемое соединение | Температура °C | | | Концентрация КОН, мол/л | | |
|----------|---------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------------|-------------------|---|
| | | °C | | | мол/л | | |
| | | 70 | 85 | 90 | 95 | | |
| | | 0,75; 1,00 | 1,25 | 0,75 | 1,00 | 1,25 | 0,75; 1,00; 1,25 |
| 1. | 2,2',4,4'-ДНФС | 11,0 | 14,0 | 17,5 | 17,0 ^a | 25,5 ^a | 31,5 ^a 53,6 69,0 89,7 - - |
| 2. | 2,4'-ДНФС | 32,0 | 42,5 | 53,0 | 96,0 | 106,0 | 130,0 113,0 130,0 133,0 151,0 203,0 242,0 |
| | | 21,0 ^б | 28,0 ^б | 34,0 ^б | - | - | - - - - - |
| 3. | 2,2'-ДНФС | - | - | - | 9,7 | 14,7 | 17,3 13,2 19,6 24,4 21,6 28,5 31,7 |
| 4. | 2,3'-ДНФС | - | - | - | 7,2 | 9,7 | 10,8 7,6 11,2 14,9 10,4 18,8 24,1 |
| 5. | 2,4'-ДНФС | - | - | - | 2,4 | 3,2 | 4,2 4,4 5,1 7,1 5,4 6,5 9,0 |
| 6. | 3,4'-ДНФС | - | - | - | 3,8 | 4,5 | 6,3 5,2 6,9 8,6 8,1 9,5 11,3 |
| 7. | 4,4'-ДНФС | - | - | - | 1,9 | 2,3 | 3,5 2,7 3,8 4,7 3,4 4,0 5,7 |
| 8. | 2 - НФС | - | - | - | 12,5 | 17,4 | 23,5 17,4 23,0 31,3 24,7 30,0 36,8 |
| 9. | 4 - НФС | - | - | - | 6,1 | 8,2 | 9,0 9,7 10,7 14,3 12,3 16,5 21,5 |

a) Температура 80°C; б) Температура 60°C;

Таблица 3.

Константы скорости второго порядка $K \cdot 10^4$ л/моль·мин. и активационные параметры реакции омыления изомерных нитродифенилсульфонов.

| № п/п | Изомерные нитродифенилсульфоны (НДС) | Температура °С | | ΔS^\ddagger ккал/моль | E ккал/моль | ΔH^\ddagger ккал/моль | ΔG^\ddagger ккал/моль |
|-------|--------------------------------------|------------------|------------------|----------------------------------|----------------|----------------------------------|----------------------------------|
| | | 86 | 90 | | | | |
| 1. | 2,2',4,4'-ДНДС | $14,4 \pm 0,1^a$ | $69,9 \pm 1,3$ | $24,8 \pm 1,2^b$ | 20,2 | 19,5 | 25,0 |
| 2. | 2,4'-ДНДС | $112,6 \pm 10,0$ | $128,9 \pm 11,8$ | $199,3 \pm 4,7$ | 15,2 | 14,4 | 24,2 |
| 3. | 2,2'-ДНДС | $16,8 \pm 0,9$ | $18,9 \pm 1,0$ | $26,9 \pm 1,7$ | 17,7 | 17,0 | 25,0 |
| 4. | 2,3'-ДНДС | $9,8 \pm 0,5$ | $11,1 \pm 0,9$ | $17,3 \pm 2,7$ | 15,2 | 14,5 | 26,0 |
| 5. | 2,4'-ДНДС | $3,8 \pm 0,1$ | $5,5 \pm 0,4$ | $7,2 \pm 0,7$ | 23,1 | 22,4 | 26,7 |
| 6. | 3,4'-ДНДС | $4,9 \pm 0,3$ | $6,9 \pm 0,0$ | $9,7 \pm 0,9$ | 19,0 | 18,3 | 26,4 |
| 7. | 4,4'-ДНДС | $2,5 \pm 0,3$ | $3,7 \pm 0,1$ | $4,3 \pm 0,3$ | 18,2 | 17,5 | 27,1 |
| 8. | 2 - НДС | $17,6 \pm 1,1$ | $23,8 \pm 1,0$ | $31,0 \pm 1,2$ | 15,1 | 14,3 | 26,4 |
| 9. | 4 - НДС | $7,5 \pm 0,4$ | $10,7 \pm 0,5$ | $16,7 \pm 0,4$ | 20,0 | 19,3 | 26,0 |

а) температура 70°C;

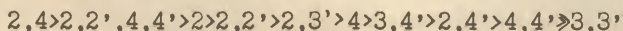
б) температура 80°C

Результаты расчета системы двух уравнений показывают, что при 90° в 1M КОН за 5 часов реакции образуется 70% 2,4-динитрофенолята калия и 30% 4-нитрофенолята калия.

Обсуждение результатов

Данные, представленные в таблицах 2 и 3 показывают, что исследуемая реакция щелочного гидролиза подчиняется закономерностям активированного нуклеофильного замещения. При наличии двух неравноценных по активности бензольных колец гидролиз идет в более активированной системе. Так, по электронным спектрам поглощения (рис. I) видно, что в случае омыления 2,3' и 3,4'-динитродифенилсульфонов образуются соответственно орто- и пара-нитрофеноляты. При этом во всех случаях нитрогруппа в орто-положении оказывает большее активирующее влияние, чем в пара-. Следует указать, что 3,3'-динитродифенилсульфон не омыляется даже в наиболее жестких из применявшихся условий.

На основании полученных данных, изучаемые нитродифенилсульфоны по скорости щелочного омыления можно расположить в следующий ряд:



Обращает на себя внимание то, что моонитродифенилсульфоны омыляются с большей скоростью, чем соответствующие динитропроизводные. Таким образом, в отличие от общих закономерностей активированного нуклеофильного замещения [10-22, 34, 35] введение акцепторной нитрогруппы в незамещенное ароматическое кольцо моонитродифенилсульфона уменьшает скорость омыления. Такое обращение активации соблюдается при введении нитрогрупп во все положения незамещенного ядра. В соответствии с увеличением степени взаимодействия с SO₂-группой для изомерных моонитродифенилсульфонов дезактивация уменьшается в ряду: пара > орто > мета.

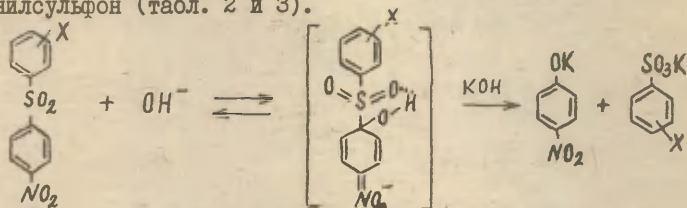
Следует отметить, что для 2,4'-динитродифенилсульфона можно было ожидать разрыв связи с кольцом, содержащим орто-нитрогруппу, так как она проявляет большую активацию в исследуемой системе. Однако, изучение спектров поглощения реакционных растворов показывает (рис. I), что при его омылении образуется 4-нитрофенолят калия. Подобное же явление

наблюдается при омылении 2,4,4'-тринитродифенилсульфона, который в соответствии с большей активацией 2,4-динитродифенильного кольца должен омыляться до 2,4-динитрофенолята калия. Как видно из спектров поглощения реакционных растворов (рис. 1), в этом случае реакция омыления протекает параллельно по двум реакционным центрам с образованием как 2,4-динитро-, так и 4-нитрофенолятов калия. По-видимому, в обоих случаях имеет место сложное соотношение между активацией нитрогруппой реакционного центра кольца, в котором она находится, и дезактивацией ею другого кольца. В результате для 2,4,4'-тринитродифенилсульфона гидролиз идет по двум реакционным центрам, тогда как для 2,4'-динитродифенилсульфона только по связи C-S п-нитрофенильного кольца.

Все приведенные факты свидетельствуют о том, что закономерности влияния заместителей при щелочном гидролизе в ряду нитродифенилсульфонов отличаются от наблюдаемых в сериях арилсульфонатов [10-13] и нитродифенилоксидов [18-21]. Если в последнем случае акцепторные заместители в любом из фенильных колец ускоряют реакцию, то для нитродифенилсульфонов ускоряющее действие проявляют только нитрогруппы фенильного кольца, в котором находится реакционный центр, подвергающийся атаке OH-ионом. Введение же акцепторных нитрогрупп во второе кольцо дифенилсульфона приводит к уменьшению константы скорости реакции. Такое аномальное поведение, очевидно, обусловлено различием в характере -O- и SO₂-мостиковых групп. Вероятно, на стадии образования промежуточного G-комплекса, через который протекает исследуемая реакция омыления, как и все реакции активированного нуклеофильного замещения [18,34,35], происходит взаимодействие

SO₂-группы с реакционным центром или атакующей OH-группой. Можно предполагать, что в промежуточном комплексе (I) между SO₂ и OH-группами образуется водородная связь, что подтверждается построением пространственных моделей по Стюарту-Бриггс-Бру. Образование подобных циклических структур на стадии промежуточного G-комплекса предполагается также рядом авторов [36,37]. Акцепторная нитрогруппа (X) в этом случае через водородную связь оттягивает электронную плотность от

атома кислорода оксигруппы, уменьшая её реакционную способность. Вновь образующаяся связь С-О становится менее прочной, за счет чего гидролиз динитродифенилсульфонов протекает медленнее, чем мононитросоединений. В пользу такого предположения говорят данные по гидролизу 2,2',4,4'-тетранитродифенилсульфона, который омыляется медленнее, чем 2,4-динитродифенилсульфон (табл. 2 и 3).



где X = H, NO₂ (О-, М-, П-). (I)

Величины энергии активации омыления нитродифенилсульфонов находятся в пределах обычных для активированного нуклеофильного замещения в дифенильных системах [10—19,21], тогда как энергии активации более отрицательны, чем для большинства подобных реакций. Это свидетельствует о большой роли пространственных факторов в промежуточном σ -комплексе и может служить косвенным подтверждением образования водородной связи между отщепляемой арилсульфоновой группой и атакующим OH- ионом.

ЛИТЕРАТУРА

1. В.А. Пальм "Основы количественной теории органических реакций" "Химия" Л., 1967 г.
2. Л.М. Литвиненко, Р.С. Чешко, ЖОХ, 30, 3682 (1960).
3. Л.М. Литвиненко, Е.В. Титов, Р.С. Чешко, М.В. Шавинская, В.И. Рыбаченко, ЖОХ, 2, 1857 (1966).
4. Е.В. Титов, Н.Г. Корженевская, Р.С. Панова, Л.М. Литвиненко, Укр. хим., 37, 790 (1971).

5. Л.М. Литвиненко, Р.С. Чешко, Р.С. Попов, Реакц. способн. орг. соедин., 1, в 2, 20 (1964).

6. В.М. Иванова, А.Я. Каминский, С.С. Гитис, И.М. Сонкин, Э.Г. Каминская, Л.И. Хабарова, Г.П. Дорошина, С.И. Буга, Реакц. способн. орг. соедин., 8, в 3 (29), 731 (1971).

7. Е.З. Кацнельсон, Ч.С. Франковский, *ЖОрХ*, 6, 2302 (1970).

8. Ч.С. Франковский, Е.З. Кацнельсон, *ЖОрХ*, 4, 490 (1968).

9. Е.З. Кацнельсон, Ч.С. Франковский, *ЖОрХ*, 5, 1099 (1969).

10. Р.В. Визгерт, Я.Г. Беркман, *ЖОХ*, 23, 2119 (1958).

11. Р.В. Визгерт, С.М. Каноненко, И.М. Оздоровская, *ЖОрХ*, 1, 264 (1965).

12. Р.В. Визгерт, *ЖОХ*, 30, 440, 3438 (1960).

13. Р.В. Визгерт, *ЖОХ*, 28, 1873 (1958).

14. Р.В. Визгерт, Е.К. Савчук, *ЖОХ*, 28, 2114 (1958).

15. Р.В. Визгерт, И.М. Оздоровская, Е.Н. Оздоровский, *ЖОрХ*, 4, 1812 (1966).

16. Р.В. Визгерт, Е.Н. Оздоровский, И.В. Козак, И.М. Оздоровская, Реакц. способн. орг. соедин., 7, в 4 (26), 1093 (1970).

17. Р.В. Сендега, В.Л. Левашова, Р.В. Визгерт, Реакц. способн. орг. соедин., 7, в 1 (23), 2335 (1970).

18. С.С. Гитис, А.В. Иванов, А.Я. Каминский, З.А. Козина, Реакц. способн. орг. соедин., 3, в 3 (9), 142 (1966).

19. А.В. Иванов, А.Я. Каминский, С.С. Гитис, З.А. Козина, Реакц. способн. орг. соедин., 4, в 2 (12), 290 (1967).

20. А.С. Прангова, И.Я. Квитко, Л.С. Эфрос, Реакц. способн. орг. соедин., 8, в 2 (28), 371, 381 (1971).

21. Л.С. Прангова, Е.Г. Ларина, И.Я. Квитко, Л.С. Эфрос, Реакц. способн. орг. соедин., 8, в 2 (28), 389 (1971).

22. Т.О. Пюсса, В.М. Нуммерт (Маремяэ), В.А. Пальм, Реакц. способн. орг. соедин., 9, в 3 (33), 697, 871 (1972).

23. H.Bradbury, F.J.Smith, F.A.Talman., J.Chem. Soc., 1953, 1184.
24. R.W. Bost, J.O.Turner, M.W.Conn., J.Am. Chem. Soc., 55, 1956 (1933).
25. C.A.Lobryde Bruyn, J.J.Blanksma., Rec. trav. Chim., 20, 118 (1901).
26. C.Evanse, P.Smiles, J.Chem. Soc., 1935, 185.
27. B.Ciocca, L.Canonica, Gazz.Chim.Ital., 76, 113 (1946).
28. E.Bourgeois, W.Huber, Bull.Soc.Chim., 2, 947 (1911).
29. F.Ullmann, P.Pasdermadjian, Ber., 34, 1154 (1901).
30. J.Lacroix, Bull. Soc. Chim., 35, 1436 (1924).
31. G.Leandry, A.Tundo, Am. Chim., 44, 256 (1956).
32. К.Лейдлер, Кинетика органических реакций, "Мир", 1966 г.
33. Н.М.Эмануэль, Д.К.Кнорре, Курс химической кинетики, 1969 г.
34. С.Д.Росс, сб. Совр. пробл. физич. орг. хим., "Мир", 1967 г.
35. Т.Дж де Бур, И.П.Диркс, Химия нитро и нитрозо групп, "Мир", т.1, 371, 1972 г.
36. С.М.Шейн, Л.А.Сучкова, Реакц. способн. орг. соед., 7, в 3 (25), 732 (1970).
37. Н.М.Мельникова, М.С.Певзнер, Л.И.Багал, Реакц. способн. орг. соед., 2, в 3 (33), 553, 563 (1972).

КИНЕТИКА ИОНИЗАЦИИ Me_3CJ И Me_3CBz В АРОМАТИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Г.Ф.Дворко, Н.И.Кулик, Э.А.Пономарева

Киевский политехнический институт
Киев-56, Брест-Литовский проспект, 39

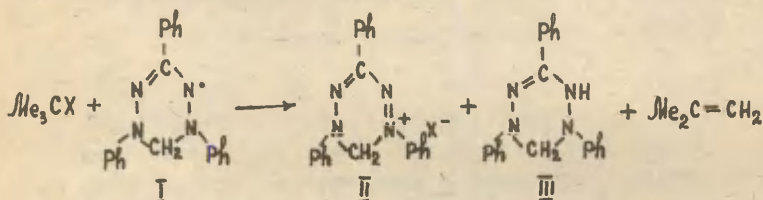
Поступило 2 января 1975 г.

Спектроскопически по изменению концентрации трифенилвердазила изучена кинетика разложения Me_3CJ и Me_3CBz в ароматических растворителях $\text{C}_6\text{H}_5\text{X}$ ($\text{X} = \text{CH}_3$, Br , Cl , F , H , J , OCH_3 , CF_3 , NO_2 , CN) в интервале температур $22-44^\circ\text{C}$, $v = k[\text{Me}_3\text{CX}]$. В указанном ряду растворителей k возрастает в 40 раз. Значения ΔH^\ddagger варьируют от 18 до 28,1 ккал/моль, а ΔS^\ddagger от +8 до -28 э.е. Показано, что сигналы ПМР протонов Me_3CJ в растворе PhNO_2 и PhCN сдвинуты в низкое поле по сравнению с раствором в CCl_4 , а в других растворителях - в высокое поле. Обсуждены эффекты электростатической сольватации в реакции ионизации Me_3CJ .

Влияние температуры на скорость ионизации Me_3CCl и Me_3CBz изучено в воде, спиртах, CH_3NO_2 , CH_3CN , ДМФ и некоторых других растворителях^{1,2}. О Me_3CJ имеются данные о реакции в метаноле³ и ацетонитриле⁴. При переходе от гидроксилсодержащих к апротонным растворителям происходит сильное снижение скорости реакции, которое сопровождается резким уменьшением энтропии активации: в воде $\Delta S^\ddagger \sim +15$, в $\text{RON} \sim 0$, в апротонных растворителях ~ -15 э.е. Предполагается, что изменение скорости ионизации Me_3CCl в растворителях с диэлектрической постоянной > 10 обусловлено главным образом эффектами специфической сольватации^{5,6} и что в этих условиях основной вклад в образование в лимитирующей стадии реакции ионной пары $\text{Me}_3\text{C}^+\text{J}^-$ вносит сольватация пе-

реходного состояния⁷. Повышение пространственных требований к переходному состоянию при переходе от гидроксилсодержащих к апротонным растворителям говорит об образовании в последнем случае более высокоупорядоченных сольватных комплексов (электростатическая сольватация). Имеющиеся в литературе сведения по кинетике ионизации трет.бутилгалогенидов недостаточны для конкретного обсуждения роли электростатической сольватации. В связи с этим мы решили подробно изучить влияние природы апротонного растворителя на кинетику разложения Me_3CJ и Me_3CB_2 . В настоящем сообщении мы приводим данные по кинетике ионизации Me_3CJ в бензоле, галоидбензолах, PhNO_2 , PhCN , PhCF_3 , PhCH_3 и PhOCN_3 , а также для Me_3CB_2 в PhNO_2 и PhCN .

Кинетические опыты проводили, как и раньше⁴, в присутствии трифенилвердазильного радикала⁸, контролируя скорость отщепления галогеноводородной кислоты спектроскопически (СФ-4) по изменению поглощения радикала I, который количественно реагирует с галогеноводородом (в отдельных опытах дополнительный контроль производили по образованию трифенилвердазилиевой соли II). Разложение Me_3CX в указанных условиях можно записать суммарным уравнением



В PhNO_2 для I λ_{max} 720 нм, ϵ 3.66, для II λ_{max} 540 нм, ϵ 4.05, для III λ_{max} 300 нм.

Специальными опытами установлено, что растворы I, II и III в перечисленных растворителях в условиях кинетических опытов устойчивы. Концентрация Me_3CX в опытах была 0.01–0.8 моль/л, радикала (I-8) $\cdot 10^{-4}$ моль/л. Степень разложения Me_3CX в кинетических опытах составляла 0.03–2%. В нескольких растворителях было показано, что скорость реакции

не зависит от кислорода воздуха (для сравнения опыты проводили в атмосфере N_2) и добавок соли с общим ионом (N-бутилхинолиниййодид).

Растворители очищали согласно⁹ и ректифицировали. Спектры ИМР снимали на Tesla BS 477 (60 Мгц) при комнатной температуре с двумя эталонами (циклогексан и ГМДС). Измерения проводили при трех концентрациях Me_3CJ (0.5, 0.1 и 0.05 моль/л) и экстраполировали на бесконечное разбавление.

Результаты и обсуждение

Полученные данные по кинетике ионизации Me_3CJ и Me_3CBz приведены в таблицах I и 2. При каждой температуре ставили от двух до пяти опытов с различными начальными концентрациями реагентов. Во всех случаях скорость реакции хорошо описывается уравнением $v = k [Me_3CX]$.

В литературе отсутствуют данные по кинетике ионизации Me_3CJ и Me_3CBz в выбранных нами растворителях. Кинетика ионизации Me_3CCl изучена в нитробензоле ($k_{25} = 1.82 \cdot 10^{-10} c^{-1}$, $\Delta H^\ddagger = 25.7$ ккал/моль, $\Delta S^\ddagger = -17$ э.е., рассчитано по данным работы¹⁰), а также в бензоле, хлорбензоле и анизоле при $120^\circ C$ ¹¹. Скорости ионизации Me_3CCl , Me_3CBz и Me_3CJ в $PhNO_2$ относятся как I : 610 : 16480. Согласно¹² константа скорости ионизации Me_3CCl в бензоле при $25^\circ C$ равна $6.91 \cdot 10^{-13} c^{-1}$ (в $3 \cdot 10^5$ раз ниже, чем для Me_3CJ). Скорость ионизации Me_3CJ меньше зависит от природы растворителя, чем Me_3CCl — при переходе от ацетонитрила⁴ к C_6H_6 скорость ионизации Me_3CJ возрастает в $1.9 \cdot 10^2$ раз, а Me_3CCl — в $3.3 \cdot 10^3$ раз.

В табл. 3 сопоставлены относительные скорости ионизации Me_3CJ ($25^\circ C$) со значениями диэлектрических постоянных¹³, дипольных моментов растворителей и величинами хим.сдвига сигнала протонов Me_3CJ в изученных растворителях. Легко заметить, что скорости разложения Me_3CJ в бензоле и галоидбензолах имеют близкие значения (крайние значения для PhJ и $PhBr$ отличаются только в 1.5 раза). Между тем величины ϵ и μ для этих растворителей отличаются достаточно сильно.

Таблица I

Кинетические параметры ионизации Me_3CJ

| Раствори- тель | $^{\circ}\text{C}$ | $10^6 \cdot k, \text{с}^{-1}$ | $\Delta H^{\ddagger} \pm$ ккал/моль | ΔS^{\ddagger} э.е. | ΔG^{\ddagger} (298 $^{\circ}\text{K}$) ккал/моль |
|-------------------|--------------------|-------------------------------|--|-------------------------------|---|
| I | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| PhNO_2 | 25.0 | 3.00 ± 0.02 | 19.2 ± 0.4 $z = 0.998$ | -19.4 ± 1.3 | 25.0 ± 0.4 |
| | 30.7 | 6.03 ± 0.02 | | | |
| | 34.6 | 8.67 ± 0.16 | | | |
| | 39.7 | 14.2 ± 0.2 | | | |
| | 43.6 | 21.7 ± 0.1 | | | |
| PhCN | 22.5 | 2.68 ± 0.03 | 20.0 ± 0.7 $z = 0.993$ | -16.3 ± 2.3 | 24.9 ± 0.7 |
| | 25.0 | 3.69 ± 0.06 | | | |
| | 28.7 | 6.29 ± 0.19 | | | |
| | 30.0 | 6.58 ± 0.07 | | | |
| | 32.5 | 9.70 ± 0.27 | | | |
| | 34.6 | 11.2 ± 0.1 | | | |
| | 36.8 | 13.2 ± 0.4 | | | |
| PhCF_3 | 25.0 | 0.800 ± 0.017 | 28.1 ± 0.8 $z = 0.997$ | $+7.9 \pm 2.4$ | 25.7 ± 0.8 |
| | 28.1 | 1.11 ± 0.04 | | | |
| | 30.2 | 1.68 ± 0.07 | | | |
| | 33.7 | 2.64 ± 0.10 | | | |
| | 37.7 | 5.87 ± 0.13 | | | |
| | 42.4 | 9.18 ± 0.10 | | | |
| | 44.0 | 14.2 ± 0.4 | | | |
| PhOCH_3 | 25.0 | 0.424 ± 0.013 | 19.4 ± 0.8 $z = 0.996$ | -22.6 ± 2.7 | 26.1 ± 0.8 |
| | 31.9 | 0.910 ± 0.005 | | | |
| | 34.7 | 1.17 ± 0.02 | | | |
| | 38.4 | 1.79 ± 0.03 | | | |
| | 42.0 | 2.69 ± 0.08 | | | |

Продолжение таблицы I

| I | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|----------|--|---|-------------------------------|-----------------|----------------|
| C_6H_6 | 25.0 30.2 33.5 37.5 41.6 | 0.275 ± 0.016 0.484 ± 0.008 0.713 ± 0.010 1.01 ± 0.03 1.44 ± 0.03 | 18.0 ± 1.0 $z = 0.993$ | -28.1 ± 3.3 | 26.4 ± 1.0 |
| PhJ | 25.0 29.1 33.5 37.5 41.7 | 0.312 ± 0.003 0.476 ± 0.008 0.794 ± 0.027 1.18 ± 0.01 1.88 ± 0.04 | 18.7 ± 1.1 $z = 0.990$ | -25.7 ± 3.7 | 26.3 ± 1.1 |
| $PhCl$ | 25.0 28.2 34.2 38.0 44.0 | 0.263 ± 0.005 0.396 ± 0.004 0.640 ± 0.010 0.997 ± 0.023 1.63 ± 0.02 | 18.5 ± 0.8 $z = 0.996$ | -23.3 ± 2.4 | 26.4 ± 0.8 |
| PhF | 25.0 29.3 31.0 33.5 36.7 39.1 41.0 | 0.266 ± 0.012 0.479 ± 0.019 0.582 ± 0.023 0.810 ± 0.005 1.20 ± 0.03 1.60 ± 0.02 1.96 ± 0.06 | 23.5 ± 0.4 $z = 0.998$ | -9.7 ± 1.5 | 26.4 ± 0.4 |
| $PhBr$ | 25.0 30.3 30.8 35.3 37.9 38.7 44.0 | 0.202 ± 0.003 0.413 ± 0.010 0.460 ± 0.014 0.786 ± 0.038 1.06 ± 0.02 1.13 ± 0.02 1.81 ± 0.06 | 21.1 ± 0.5 $z = 0.991$ | -18.0 ± 1.7 | 26.5 ± 0.5 |

Продолжение таблицы I

| I | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|-----------------|------|---------------------|-------------------------------|-----------------|----------------|
| PhCN_3 | 25.0 | 0.0918 ± 0.0028 | 19.6 ± 0.8 $z = 0.991$ | -24.9 ± 2.7 | 27.0 ± 0.8 |
| | 32.6 | 0.238 ± 0.002 | | | |
| | 35.1 | 0.308 ± 0.002 | | | |
| | 39.0 | 0.468 ± 0.004 | | | |
| | 42.0 | 0.633 ± 0.032 | | | |

✓/ Вычислены способом наименьших квадратов.

Необходимо отметить, что более высокую скорость ионизации Me_3CCl в бензоле, чем это следует из зависимости $\lg k - (\varepsilon - 1)/(2\varepsilon + 1)$, относят, как правило, за счет поляризуемости бензола. Если это так, то непонятно, почему в хлорбензоле и анизоле, которые имеют более высокую поляризуемость¹⁴, указанная зависимость хорошо удовлетворяется¹⁵. То же самое можно сказать и о нитробензоле.

Таблица 2
Кинетические параметры ионизации Me_3CBz

| Растворитель | °C | $10^6 \cdot k, \text{с}^{-1}$ | ΔH^\ddagger ккал/моль | ΔS^\ddagger з.е. | ΔG^\ddagger (298°K) ккал/моль |
|-----------------|------|-------------------------------|----------------------------------|-----------------------------|---|
| PhNO_2 | 25.0 | 0.111 ± 0.004 | 20.3 ± 0.6 $z = 0.996$ | -22.2 ± 1.8 | 26.9 ± 0.6 |
| | 30.2 | 0.218 ± 0.002 | | | |
| | 33.0 | 0.297 ± 0.012 | | | |
| | 37.5 | 0.483 ± 0.011 | | | |
| | 41.2 | 0.700 ± 0.018 | | | |
| PhCN | 25.0 | 0.0777 ± 0.0035 | 21.5 ± 1.1 $z = 0.990$ | -18.7 ± 3.3 | 27.1 ± 1.1 |
| | 29.2 | 0.131 ± 0.003 | | | |
| | 33.0 | 0.235 ± 0.008 | | | |
| | 38.5 | 0.388 ± 0.010 | | | |
| | 42.0 | 0.601 ± 0.016 | | | |

Таблица 3

Величины хим.сдвигов протонов Me_3CJ (δ), относительные скорости ионизации Me_3CJ ($k_{отн.}$) и значения ϵ и μ ароматических растворителей

| Растворитель | $k_{отн.}$ (25°C) | ϵ (25°C) | μ , Д | δ^* м.д. |
|--------------|-------------------|-------------------|-----------|--------------------|
| $PhCH_3$ | 1 | 2.37 | 0.4 | 1.66 |
| $PhBr$ | 2.2 | 5.40 | 1.56 | 1.81 |
| $PhCl$ | 2.8 | 5.61 | 1.58 | 1.76 |
| PhF | 2.9 | 5.42 | 1.45 | 1.83 |
| C_6H_6 | 3.0 | 2.22 | 0.00 | 1.69 |
| PhJ | 3.4 | 4.63 (20°C) | 1.30 | 1.84 |
| $PhOSn_3$ | 4.6 | 4.30 | 1.20 | 1.77 |
| $PhCF_3$ | 8.7 | 9.18 (30°C) | 2.56 | 1.85 |
| $PhNO_2$ | 32.7 | 34.6 | 3.84 | 2.02 |
| $PhCN$ | 40.2 | 25.2 | 3.49 | 2.00 |

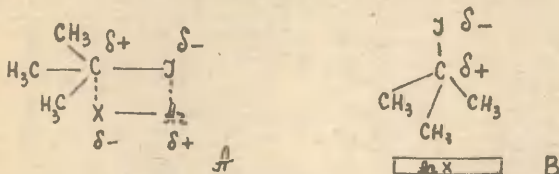
* Для CCl_4 $\delta = 1.94$ м.д.

Молекулярная поляризуемость изученных нами растворителей возрастает в ряду¹⁴: $PhF < C_6H_6 \leq PhCF_3 < PhCH_3 < PhCl < PhOSn_3 < PhCN < PhNO_2 < PhBr < PhJ$. Сопоставление этого ряда со скоростями ионизации Me_3CJ говорит об отсутствии какой-либо заметной зависимости, в то время как, например, скорость реакции Меншуткина в бензоле и галоидбензолах возрастает с увеличением молекулярной поляризуемости растворителя¹⁶.

Все эти данные свидетельствуют о том, что скорость ионизации Me_3CJ сравнительно мало зависит от поляризуемости растворителя. Из табл. 3 видно, что величины ϵ также мало годятся для корреляции с константами скорости разложения Me_3CJ в ароматических растворителях.

Влияние физических параметров растворителя на скорость реакции должно сильно зависеть от механизма сольватации реагентов. В изученном ряду растворителей возможны по крайней мере два различных типа взаимодействия, способствующих

ионизации связи $C-J$: диполь-дипольное комплексообразование (А)^{5,6} и образование короткоживущих комплексов типа В¹⁷, где ароматическая молекула подходит со стороны положительного конца диполя Me_3CJ с расположением плоскости бензольного кольца перпендикулярно диполю связи $C-J$.



В первом случае следует ожидать сдвига сигнала ИМР протонов Me_3CJ в низкое поле⁶, во втором – в высокое, по сравнению с CSe_4 , где комплексообразование с Me_3CJ не происходит. В работе¹⁷ было найдено, что при переходе от CSe_4 к бензолу наблюдается сдвиг сигнала протонов Me_3CJ на 0.31 м.д. в сторону сильного поля. Полученные нами данные (табл. 3) показывают, что по этому признаку изученные растворители могут быть разделены на две группы – в $RhNO_2$ и $RhCN$ происходит сдвиг полосы в низкое поле по сравнению с CSe_4 ($\delta = 1.94$ м.д.), а в остальных растворителях – в высокое поле. Эти данные указывают, по нашему мнению, на преобладающий механизм сольватации: образование комплексов А в $RhNO_2$ и $RhCN$ и комплексов В в C_6H_6 и $RhCH_3$. В других растворителях имеют место, видимо, взаимодействие обоих типов с преобладанием В. На это указывает, в частности, отсутствие корреляции скорости ионизации Me_3CJ с $\Delta\delta$.

Ценную информацию для понимания механизма сольватации Me_3CJ дает сопоставление величин энтальпии и энтропии активации в различных растворителях (табл. I). За исключением фторсодержащих растворителей, величина ΔH^\ddagger мало зависит от природы растворителя (~ 19 ккал/моль), а величина ΔS^\ddagger меняется почти в два раза (от -16 до -28 э.е.). В растворе RhI и $RhCl_3$ происходит резкое повышение как величины ΔH^\ddagger (23.5 и 28.1 ккал/моль соответственно), так и ΔS^\ddagger (-9.7 и $+7.9$ э.е. соответственно). Это говорит о том, что в этих двух растворителях сольватация переходного состояния носит

менее упорядоченный характер. Причиной этого, с одной стороны, является, по-видимому, то, что $R\dot{H}F$ и $R\dot{H}SF_3$ практически не вступают в диполь-дипольное взаимодействие с ионной парой $Me_3C^+J^-$ (низкая поляризуемость связей $C-F$ и $C-SF_3$ и пространственные препятствия SF_3 -группы), с другой стороны, уменьшение электронной плотности на бензольном кольце в результате электроноакцепторного действия заместителей F и SF_3 снижает вероятность сольватации переходного состояния типа В (для образования переходного состояния в $R\dot{H}SF_3$ требуется даже десольватация реагента). Результатом этого является повышение энthalпии активации. Величина этого эффекта говорит, сколь существенным является вклад электростатической сольватации в ионизацию Me_3CJ . Сопоставление этих данных с аналогичными результатами в $R\dot{H}NO_2$ и $R\dot{H}CN$ показывает, что в последних двух растворителях комплексы типа В, по-видимому, совсем не образуются.

Количественная обработка полученных результатов будет произведена после опубликования данных по кинетике ионизации Me_3CX в других растворителях.

Литература.

1. M.H.Abraham, J.C.S.Perkin II, 1973, 1893.
2. И.А.Коппель, В.А.Пальм, Реакц.способн.орг.соед., 4, 862 (1967).
3. J.Biordi, A.E.Moelwyn-Hughes, J.Chem.Soc., 1962, 4301.
4. Э.А.Пономарева, Н.И.Кулик, Г.Ф.Дворко, этот соорник, 11, (1974).
5. В.А.Пальм, Основы количественной теории органических реакций, Химия, Л., 1967, 280.
6. Л.Гаммет, Основы физической органической химии, Мир, М., 1972, 301.
7. Е.С.Рудаков, ДАН СССР, 212, 417 (1973).
8. F.A.Neugebauer, Angew.Chem., 85, 485 (1973).

9. А.Вайсбергер и др., Органические растворители, ИЛ, М., 1958.
10. И.А.Коппель, В.А.Пальм, Реакц.способн.орг.соед., I, 170 (1964).
11. И.А.Коппель, В.А.Пальм, Реакц.способн.орг.соед., 4, 4 (1967).
12. М.Н.Абрахам, Р.Ж.Абрахам, Ж.С.С.Перкин II, 1974, 47.
13. К.Ю.Ахадов, Диэлектрические свойства чистых жидкостей, Изд.стандартов, М., 1972.
14. М.Ж.Аroneу, Р.Ж.В.Ле Февре, Р.К.Пьеренс, М.Г.Н.Те, Ж.Сем.Сос., Н, 1969, 666; Р.Ж.В.Ле Февре, Rev.Pure and Appl.Chem., 20, 67 (1970).
15. С.Г.Энтелис, Р.П.Тигер, Кинетика реакций в жидкой фазе, Химия, М., 1973, 323.
16. Ж.Д.Рейнхеймер, Ж.Д.Барлей, В.В.Мейерс, Ж.Орг.Сем., 28, 1373 (1963).
17. Р.С.Амстронг, М.Ж.Аroneу, Р.К.Датфин, Н.Ж.Стутман, Р.Ж.В.Ле Февре, Ж.С.С.Перкин II, 1973, 1272.

КИНЕТИКА ИОНИЗАЦИИ $t\text{-BuJ}$ И $t\text{-BuBz}$ В НЕКОТОРЫХ
ПРОСТЫХ И СЛОЖНЫХ ЭФИРАХ

Н.И.Кулик, Э.А.Пономарева, Г.Ф.Дворко

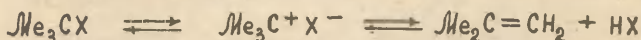
Киевский политехнический институт
Киев-56, Брест-Литовский проспект, 39

Поступило 28 января 1975 г.

Спектроскопически по изменению концентрации трифенилвердазила изучена кинетика разложения $t\text{-BuJ}$ в диоксане, диэтилоксалате, тетрагидрофуране и этиловых эфирах уксусной и бензойной кислот и $t\text{-BuBz}$ в диэтилоксалате в интервале температур 21–43°C, $v = k [t\text{-BuX}]$. Значения k для реакции $t\text{-BuJ}$ мало зависят от диэлектрической постоянной растворителя, величины ΔH^\ddagger варьируют от 12 до 20 ккал/моль, а $-\Delta S^\ddagger$ — от 21 до 50 э.е. Определены хим. сдвиги протонов $t\text{-BuJ}$ в изученных растворителях. Обсуждаются эффекты специфической сольватации в кинетике ионизации $t\text{-BuX}$.

Кинетика ионизации трет.бутилгалогенидов в эфирах мало изучена. В литературе имеются данные для $t\text{-BuCl}$ в диэтиловом эфире ($k_{25} = 4.2 \cdot 10^{-11}$ и $k_{120} = 1 \cdot 10^{-7}$, с^{-1})^{1,2}, диоксане ($k_{25} = 1.58 \cdot 10^{-11}$, с^{-1})³ и анизоле ($k_{120} = 3.2 \cdot 10^{-7}$, с^{-1})⁴ и для $t\text{-BuJ}$ в анизоле ($k_{25} = 4.25 \cdot 10^{-7}$, с^{-1} , $\Delta H^\ddagger = 19.4$ ккал/моль, $\Delta S^\ddagger = -22.6$ э.е.)⁵. В работе¹ показано, что при добавке LiClO_4 (5.5 моль/л) скорость ионизации $t\text{-BuCl}$ в Et_2O при 25°C возрастает в миллион раз ($k_{25} = 4.8 \cdot 10^{-5}$, с^{-1}); что объясняется эффектом электростатического катализа. Продолжая исследования по кинетике ионизации трет.бутилгалогенидов в апротонных растворителях^{5,6}, мы определили скорость разложения $t\text{-BuJ}$ в диоксане, диэтилоксалате, тетрагидрофуране и этиловых эфирах уксусной и бензойной кислот, а также

$t\text{-BuBu}_2$ в диэтилоксалате. Кинетические опыты проводили, как и раньше^{5,6}, в присутствии трифенилвердазила, концентрацию которого контролировали спектроскопически (в диоксане $\lambda_{\text{max}} = 720 \text{ нм}$, $\epsilon 3.71$). В этих условиях скорость разложения определяется стадией ионизации⁶.



Концентрация $t\text{-BuX}$ в опытах была 0.1–1.0 моль/л, радикала – $(2\text{--}5) \cdot 10^{-4}$ моль/л; степень разложения $t\text{-BuX}$ в кинетических опытах составляла 0.1–0.02%.

Растворители очищали согласно⁷ и ректифицировали. Спектры ПМР снимали на *Tesla BS 477* (60 МГц) с двумя эталонами (циклогексан и ГМДС). Измерения проводили при трех концентрациях $t\text{-BuJ}$ (0.5, 0.1 и 0.05 моль/л), полученные результаты экстраполировали на бесконечное разбавление. Положение полосы сигнала протонов $t\text{-BuJ}$ практически не зависит от концентрации реагента (изменения не больше ~ 0.02 м.д.).

Результаты и обсуждение

Полученные данные по кинетике ионизации $t\text{-BuJ}$ и $t\text{-BuBu}_2$ в эфирах собраны в таблице. Во всех случаях скорость реакции хорошо описывается уравнением $v = k[t\text{-BuX}]$. В первой графе таблицы приведены также значения диэлектрических постоянных растворителей при 25°C (ϵ)⁸ и величины хим.сдвигов протонов $t\text{-BuJ}$ (δ) в изученных растворителях. Обращает на себя внимание отсутствие какой-либо явной зависимости скорости реакции от величины ϵ , что указывает на существование в этих растворителях сильных специфических взаимодействий⁹.

Интересно отметить, что величины энтальпий и энтропий активации реакции ионизации $t\text{-BuJ}$ в апротонных кислородсодержащих растворителях, приведенных в таблице, а также в анизоле⁵ и ацетоне ($k_{25} = 6.2 \cdot 10^{-6}$, с^{-1} , $\Delta H^\ddagger = 19.0$ ккал/моль, $\Delta S^\ddagger = -18$ э.е.)¹⁰, определенным образом зависят как от количества атомов кислорода в молекуле растворителя, так и от их взаимного расположения. В растворителях, содержащих один атом кислорода (ацетон, анизол, ТГФ), величины ΔH^\ddagger и ΔS^\ddagger

Таблица

Кинетические параметры ионизации $t\text{-BuJ}$ и $t\text{-BuBz}^\ddagger$

| Раствори- тель | °C | $k \cdot 10^7, \text{с}^{-1}$ | ΔH^\ddagger ккал/моль | $-\Delta S^\ddagger$ э.е. | ΔG^\ddagger (298°K) ккал/моль |
|---|------|-------------------------------|----------------------------------|------------------------------|---|
| I | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| $t\text{-BuJ}$ | | | | | |
| Диоксан $\epsilon = 2.21$ $\delta = 1.97$ | 25.0 | 1.65 ± 0.05 | 11.9 ± 0.6 $z = 0.993$ | 49.6 ± 1.8 | 26.7 ± 0.6 |
| | 30.5 | 2.40 ± 0.02 | | | |
| | 35.0 | 3.21 ± 0.06 | | | |
| | 37.8 | 3.87 ± 0.13 | | | |
| | 42.0 | 5.19 ± 0.13 | | | |
| PhCOOEt $\epsilon = 5.99$ $\delta = 2.31$ | 25.0 | 1.48 ± 0.01 | 17.3 ± 0.4 $z = 0.990$ | 37.1 ± 1.2 | 26.8 ± 0.4 |
| | 26.9 | 1.68 ± 0.03 | | | |
| | 29.5 | 2.35 ± 0.05 | | | |
| | 33.0 | 3.48 ± 0.15 | | | |
| | 37.2 | 4.33 ± 0.17 | | | |
| | 38.6 | 5.89 ± 0.11 | | | |
| | 41.4 | 6.92 ± 0.25 | | | |
| CH_3COOEt $\epsilon = 6.02$ $\delta = 1.96$ | 25.0 | 0.946 ± 0.022 | 17.1 ± 0.6 $z = 0.994$ | 33.3 ± 1.8 | 27.0 ± 0.6 |
| | 31.0 | 1.64 ± 0.03 | | | |
| | 34.7 | 2.47 ± 0.05 | | | |
| | 40.0 | 4.07 ± 0.06 | | | |
| | 43.2 | 5.22 ± 0.15 | | | |
| ТГФ $\epsilon = 7.39$ $\delta = 1.95$ | 21.2 | 1.73 ± 0.05 | 19.9 ± 0.6 $z = 0.998$ | 21.4 ± 1.8 | 26.3 ± 0.6 |
| | 25.0 | 2.68 ± 0.03 | | | |
| | 29.3 | 4.32 ± 0.10 | | | |
| | 35.6 | 8.69 ± 0.13 | | | |
| | 38.1 | 11.0 ± 0.3 | | | |

Продолжение таблицы

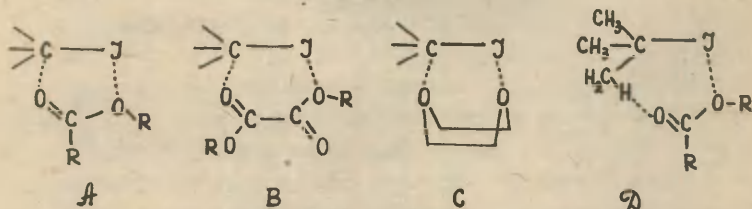
| I | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|--|------|--------------------------|--------------------------------------|-----------------------|-----------------------|
| (COOEt) ₂ ε=8.08(21°C) δ=1.99 | 25.0 | 6.55 [±] 0.17 | 13.8 [±] 0.4 τ=0.997 | 40.5 [±] 1.3 | 25.9 [±] 0.4 |
| | 27.3 | 8.16 [±] 0.17 | | | |
| | 31.0 | 11.2 [±] 0.3 | | | |
| | 34.1 | 13.9 [±] 0.1 | | | |
| | 38.5 | 20.0 [±] 0.6 | | | |
| | 40.5 | 22.0 [±] 0.8 | | | |
| | | | | | |
| (COOEt) ₂ | 25.0 | 0.291 [±] 0.003 | 14.9 [±] 0.8 τ=0.998 | 43.0 [±] 2.7 | 27.7 [±] 0.8 |
| | 29.9 | 0.467 [±] 0.002 | | | |
| | 33.5 | 0.597 [±] 0.002 | | | |
| | 36.7 | 0.770 [±] 0.022 | | | |
| | 41.8 | 1.16 [±] 0.1 | | | |

*) При каждой температуре ставили 2-3 опыта при различных начальных концентрациях реагентов.

имеют наиболее высокие и близкие друг к другу значения ($\Delta H^\ddagger \sim 19.5$ ккал/моль, $\Delta S^\ddagger \sim -20$ э.е.). При переходе к сложным эфирам (два атома кислорода у одного атома углерода) значения ΔS^\ddagger снижаются примерно на 10 э.е., а ΔH^\ddagger на 2 ккал/моль. При разделении атомов кислорода в молекуле растворителя связью С-С (диэтилоксалат и диоксан) происходит дальнейшее снижение как ΔS^\ddagger (на 10-20 э.е.), так и ΔH^\ddagger (на 3-5 ккал/моль), причем более значительные изменения наблюдаются для диоксана, где кислородные атомы разделены сильнее. В последнем случае величины ΔS^\ddagger (-50 э.е.) и ΔH^\ddagger (12 ккал/моль) достигают значений, которые характерны скорее для бимолекулярных, чем мономолекулярных реакций сольволиза.

Эти простые сопоставления показывают, что при увеличении атомов кислорода в молекуле растворителя и их удалении друг от друга наблюдается резкое повышение пространственных требований к переходному состоянию. Это говорит, по нашему

мнению, о том, что при сольватации переходного состояния молекулами диоксана или сложных эфиров необходимо определенное расположение двух атомов кислорода по отношению к молекуле реагента (например, образование А, В, С или Д).



Данные, полученные по кинетике ионизации $t\text{-BuBr}$ в диэтилоксалате ($\Delta H^\ddagger = 14.9$ ккал/моль, $\Delta S^\ddagger = -43.0$ э.е.) показывают, что аналогичные требования к сольватации переходного состояния возникают и в этом случае.

Если предположить, что при ионизации $t\text{-BuX}$ в кислородсодержащих растворителях основной вклад в сольватацию переходного состояния вносят ориентационные факторы, то можно считать, что равновесие активированный комплекс – сольватная оболочка в этом случае не будет устанавливаться, поскольку за время жизни переходного состояния ($\sim 10^{-13}$ с) молекула растворителя, образующая сольват в исходном состоянии, не успеет переориентироваться (времена поступательно-вращательной релаксации диполей в жидкости равны 10^{-10} – 10^{-11} с)¹¹. Следовательно, из многочисленных сольватов исходного состояния активированный комплекс будут образовывать только те сольваты, которые имеют конфигурацию, присущую переходному состоянию (например А, В, С, Д).

Более строгая ориентация молекулы растворителя при сольватации активированного комплекса приводит в конечном счете к большему снижению свободной энергии активации, чем это следует из зависимости $\lg k - (\epsilon - 1)/(2\epsilon + 1)$, путем резкого уменьшения величины ΔH^\ddagger . Так, скорости ионизации $t\text{-BuI}$ в диоксане, PhCOOEt , CH_3COOEt и ТГФ имеют близкие значения, хотя диэлектрические постоянные трех последних рас-

творителей примерно в три раза выше, чем диоксана, а величина ΔS^\ddagger в диоксане на 20–30 э.е. ниже, чем в других растворителях.

В растворах диоксана, ТГФ, $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Et}$ положение полосы сигнала протонов $t\text{-BuJ}$ (1.95–1.97 м.д.) мало чем отличается от растворов в CCl_4 ($\delta = 1.94$ м.д.), где предполагается отсутствие сольватации реагента молекулами растворителя¹². Это говорит об относительно слабой сольватации молекул $t\text{-BuJ}$ в исходном состоянии. Наблюдающаяся тенденция сдвига полосы в низкое поле говорит о том, что сольватация происходит, по-видимому, в результате диполь–дипольного взаимодействия¹³. Действительно, в растворе ацетона, где наличие такого взаимодействия не вызывает сомнения¹⁴, наблюдается также очень слабый сдвиг полосы в низкое поле ($\delta = 1.96$ м.д.). В диэтилоксалате, где можно ожидать повышения энергии диполь–дипольного взаимодействия (электроноакцепторное влияние соседней эфирной группы) происходит более существенный сдвиг полосы в низкое поле ($\delta = 1.99$ м.д.). Сравнительно большое смещение полосы в низкое поле (0.37 м.д.) наблюдается в растворе PhCOOEt , что обусловлено, по-видимому, главным образом анизотропным эффектом фенильного кольца. Имеет значение в этом случае, видимо, и электроноакцепторное действие фенила. Так, например, известно, что при переходе от $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$ к PhCOOCH_3 наблюдается сдвиг сигнала метоксильных протонов на 0.25 м.д. в слабое поле¹⁵.

Полученные данные по кинетике ионизации $t\text{-BuJ}$ и $t\text{-BuV}_2$ в апротонных кислородсодержащих растворителях показывают, что изменение скорости реакции в зависимости от природы растворителя обусловлено в основном эффектами специфической сольватации.

Литература

1. Y. Pocker, R.F. Buchholz, J. Am. Chem. Soc., 92, 4033 (1970).
2. И. А. Коппель, В. А. Пальм, этот сборник, 4, 862 (1967).
3. Е. С. Рудаков, ДАН СССР, 127, 1058 (1959).
4. И. А. Коппель, В. А. Пальм, этот сборник, 4, 381 (1967).
5. Г. Ф. Дворко, Н. И. Кулик, Э. А. Пономарева, этот выпуск, 12 (1975).
6. Н. И. Кулик, Э. А. Пономарева, Г. Ф. Дворко, этот сборник, XI, № 2(40), 331 (1974).
7. А. Вайсбергер и др., Органические растворители, ИЛ, М., 1958.
8. Р. Ю. Ахадов, Диэлектрические свойства чистых жидкостей, Изд. стандартов, М., 1972.
9. В. А. Савелова, Л. М. Литвиненко, этот сборник, 5, 838 (1968).
10. Н. И. Кулик, Е. О. Пономарьова, ДАН УССР, 1975(4).
11. С. Г. Энтелис, Р. П. Тигер, Кинетика реакций в жидкой фазе, Химия, М., 1973, 159.
12. R.S. Armstrong, M.J. Aroney, R.K. Duffin, H.J. Stootman, R.J.W. Le Fevre, J.C.S. Perkin II, 1973, 1272.
13. Л. Гаммет, Основы физической органической химии, Мир, М., 1972, 331.
14. С. П. Апраксин, Г. С. Денисов, ТЭХ, 10, 120 (1974).
15. Дж. Эмсли, Дж. Финеи, И. Сатклиф, Спектроскопия ЯМР высокого разрешения, Мир, М., 1968, т. 2, 415.

ВЛИЯНИЕ ЗАМЕСТИТЕЛЯ В ФЕНИЛАЦЕТИЛЕНЕ НА СКОРОСТЬ ЗАМЕЩЕНИЯ АЦЕТИЛЕНОВОГО ВОДОРОДА ИОДОМ В ДИМЕТИЛ-ФОРМАМИДЕ. ИЗОКИНЕТИЧЕСКАЯ ЗАВИСИМОСТЬ, МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ

Г.Ф.Дворко, Ю.П.Филинов, И.М.Василькевич

Всесоюзный научно-исследовательский и проектно-конструкторский институт нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности

Киев-68, Ново-Беличанская, 46

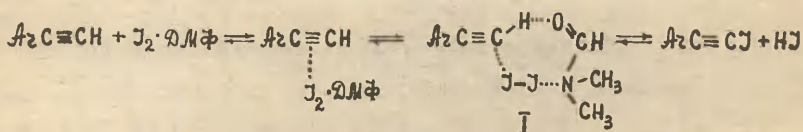
Поступило 4 марта 1975 г.

Изучена кинетика реакции $p\text{-XC}_6\text{H}_4\text{C}\equiv\text{CH} + \text{I}_2 \longrightarrow p\text{-XC}_6\text{H}_4\text{C}\equiv\text{CI} + \text{HI}$ ($\text{X} = \text{H}, \text{Br}, \text{CH}_3, \text{CH}_3\text{O}, \text{NO}_2$) в ДМФ (контроль по I_2 и HI), $v = k[\text{ArC}\equiv\text{CH}][\text{I}_2]$. Для фенилацетилена при 20°C $k_1/k_2 = 1,21$. Значения логарифмов констант при 20, 30, 40°C хорошо коррелируют с ρ^+ - константами заместителей ($\rho_{20} = -1,69$, $\rho_{30} = -1,54$, $\rho_{40} = -1,37$) и корнем квадратным интегральной интенсивности ν ($\text{C}\equiv\text{C}$). Для изученной реакционной серии соблюдается изокинетическая зависимость, средняя величина изокинетической температуры, вычисленная из зависимостей $\Delta H^\ddagger - \Delta S^\ddagger$, $\Delta H^\ddagger \sim \Delta G^\ddagger$, $\lg k_1 - \lg k_2$ и $\rho - 1/T$ равна $425^\circ \pm 17^\circ\text{K}$. Сделан вывод, что замена ацетиленового водорода на иод представляет реакцию электрофильного замещения, которая протекает через образование циклического переходного состояния, включающего $\text{ArC}\equiv\text{CH}$, I_2 и две молекулы растворителя.

Замещение ацетиленового водорода на галоид обычно проводят при действии щелочных растворов гипогалогенитов¹. На примере пара-замещенных фенилацетиленов недавно было показано², что скорость этой реакции ($v = k[\text{ArC}\equiv\text{CH}][\text{OH}^-][\text{OX}]$) хорошо коррелирует с ρ - константами Гаммета (для NaOBr при $25,3^\circ\text{C}$ и $\text{pH} > 11$ $\rho = 0,77$) и сделан вывод, что в лимитирующей

стадии реакции происходит нуклеофильная атака аниона гипогалогенита на анион $\text{ArC}\equiv\text{C}^-$. Аналогичный эффект заместителя наблюдается в реакции нуклеофильного обмена дейтерия на водород в $\text{ArC}\equiv\text{C}\text{D}$ (MeOMe в CH_3OH)³ и при замещении галоида в $\text{ArC}\equiv\text{CX}$ при действии п-метилтиофенолята в ДМФ⁴ (при $\text{X} = \text{Cl}$ $\rho = 3,41$, $\text{X} = \text{Br}$ $\rho = 3,94$). В последнем случае реакция идет путем присоединения – отщепления с образованием в лимитирующей стадии аниона винильного типа. Для электрофильных реакций арилацетиленов наблюдается корреляция с σ^+ – константами заместителей и ρ имеет отрицательное значение: в случае гидратации пара-замещенных фенилпропиоловых кислот и фенилацетиленов в присутствии H_2SO_4 значения ρ соответственно равны $-1,77$ и $-3,84$ (25°C)^{5,6}, а для окисления п- $\text{XC}_6\text{H}_4\text{C}\equiv\text{CN}$ надбензойной кислотой в бензоле $\rho = -1,4$ (25°C)⁷. Доказано, что при гидратации тройной связи в лимитирующей стадии образуется катион винильного типа. При электрофильном присоединении к алкилацетиленам HCl в присутствии HgCl_2 ($\rho = -0,665$, 50°)⁸ и Br_2 в $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ ($\rho = -1,05$, 25°C)⁹ скорость реакции коррелирует с σ^+ – константами Тафта.

Замещение ацетиленового водорода на иод происходит также при действии иод-морфолинового комплекса¹⁰ или иода в жидком аммиаке¹¹. Механизм этих реакций не ясен. Мы нашли¹², что ацетиленовый водород легко замещается на иод в растворе ДМФ и сделали предположение¹³, что эта реакция представляет собой равновесный процесс, в лимитирующей стадии которого происходит электрофильное замещение ацетиленового водорода в результате образования циклического переходного состояния I.



В ДМФ иодистый водород практически нацело переходит в HI , и равновесие смещается в сторону иодфенилацетилена. Поскольку тройная углеродная связь сравнительно легко реагирует с нуклеофильными реагентами¹⁴, причем в качестве нуклеофилов мо-

гут выступать и галоиды^{*}, то для обоснования механизма иодирования фенилацетилена в ДМФ необходимо было изучить влияние заместителя в фенилацетиле на скорость реакции. При этом были усовершенствованы методы аналитического контроля I_2 и HI в ходе опыта и поставлен ряд дополнительных опытов, которые позволили уточнить кинетику этой реакции.

Экспериментальная часть

п-Толилацетилен (т.кип.80-82°/33 мм.) и п-бромфенилацетилен (т.пл.64-65°) получены из соответствующих ацетофенонов¹⁶, а п-нитрофенилацетилен (т.пл.149°) и п-метоксифенилацетилен (т.кип.90-95°/10 мм.) - из соответствующих коричневых кислот¹⁷. Фенилацетилен (т.кип.141-143°) и его жидкие производные очищали ректификацией, п-нитрофенилацетилен - перегонкой с водяным паром, п-бромфенилацетилен кристаллизовали из этанола. Дейтерофенилацетилен получен встряхиванием $PhC\equiv CH$ с D_2O в присутствии $NaOD$ (препарат содержал 85% $PhC\equiv CD$, масспектрометрия). Иодфенилацетилен получен согласно¹², а диодфенилацетилен по¹⁸ (т.пл.75-76°). ДМФ очищали по¹⁹, иод сублимировали.

Реакционную смесь для кинетических опытов готовили сливанием растворов $AcC\equiv CH$ и I_2 в ДМФ. Реакцию останавливали выливанием пробы в титрованный раствор тиосульфата, избыток которого оттитровывали раствором иода в CCl_4 , или выливали реакционную смесь в водный раствор KJ (0,5 моль/л) и титровали тиосульфатом. Результаты обоих методов хорошо совпадают. В специальных опытах было показано, что продукты реакции $PhC\equiv CI$ и HI (для этого прибавляли смесь KI и CF_3CO_2H) заметно не влияют на точность определения концентрации иода.

^{*}) В работе¹⁵ показано, что к толану и его производным в CH_3CO_2H бром присоединяется нуклеофильно, а к стильбенам - электрофильно: при 68,5°С скорость присоединения Br_2 падает в ряду $PhCH=CHPh > p-NO_2C_6H_4C\equiv CC_6H_4NO_2-p > PhC\equiv CPh > p-NO_2C_6H_4CH=CHC_6H_4NO_2-p$.

Для определения концентрации HJ в опыте пробу выливали в смесь воды и CCl_4 (1:1), взбалтывали, отделяли органический слой и титровали водный раствор кислоты щелочью. В отдельных опытах концентрацию HJ определяли полярографически по высоте анодной волны в растворе ДМФ на фоне $0,1 \text{ M NaClO}_4$ ($E_{1/2} = +0,26$ в по насыщенному хлорсеребряному электроду). Предварительно была определена зависимость высоты волны от концентрации KJ в присутствии различных количеств иода. Погрешность определений не превышала 5–7%. Отобранные пробы (0,5 мл) выливали в 25 мл раствора NaClO_4 (0,1 M) и J_2 в ДМФ (суммарная концентрация иода в растворе во всех случаях равнялась его исходной концентрации в опыте) и сразу же полярографировали. Регистрацию проводили на полярографе ППТ-I по трехэлектродной схеме с насыщенным хлорсеребряным электродом сравнения и вспомогательным платиновым. Скорость вытекания ртути из капилляра 1,16 мг/с, период капания при разомкнутой цепи 5 с. Оба метода определения HJ дали удовлетворительно сходящиеся результаты.

Результаты и обсуждение

На рисунке приведен пример характерного кинетического опыта. Кривая 1 показывает изменение аналитической, а кривая 2 – свободной концентрации J_2 . Последняя кривая рассчитана в предположении, что весь выделяющийся HJ переходит в HJ_3^{20} ($[\text{J}_2] = (\text{J}_2) - (\text{HJ})$). Кривая 3 показывает изменение концентрации HJ (HJ_3) в опыте, рассчитанной по изменению аналитической концентрации J_2 . Точки на кривой 3 – экспериментальные значения концентрации HJ .

В предыдущей работе¹³ было показано, что продукт присоединения иода к $\text{PhC}\equiv\text{CH}$ ($\text{PhCJ}=\text{CHJ}$) в ДМФ устойчив (в присутствии иода и без него). Это послужило основанием для вывода, что замещение ацетиленового водорода на иод в ДМФ идет путем прямого замещения, а не через реакции присоединения иода с последующим отщеплением HJ , как это наблюдается для циклогексена²¹. Следует отметить, что $\text{PhCJ}=\text{CHJ}$ при действии KJ в ДМФ разлагается с выделением J_2 . При концентрации диiodида 0,025 M и KJ 0,05 M за 18 часов при комнат-

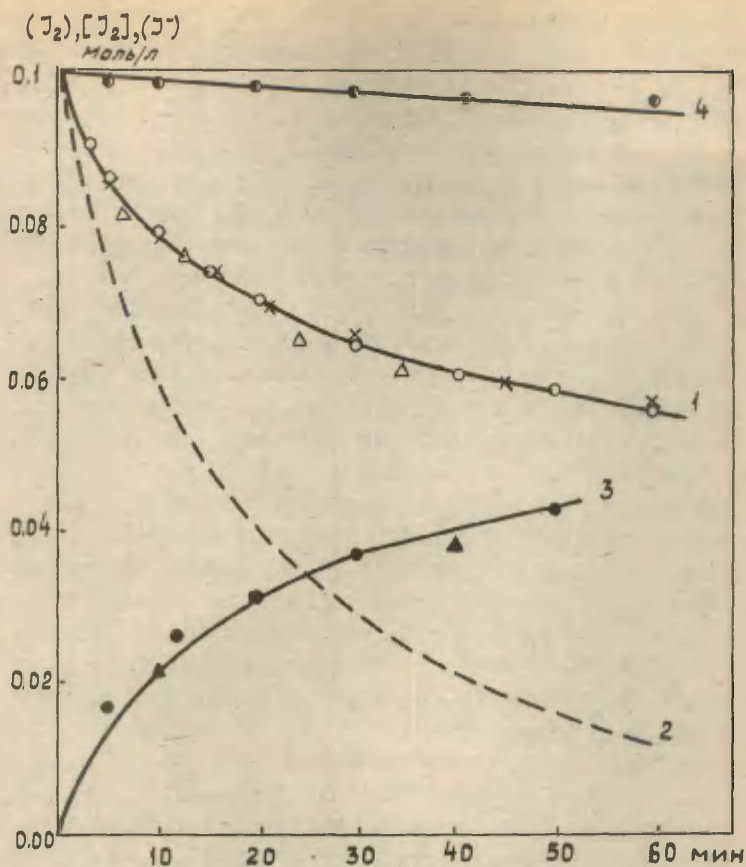


Рисунок. Кинетика иодирования фенилацетилена и иодфенилацетилена в ДМФ, 20°C. 1, 2, 3 - $[PhC\equiv CH] = 0,5$; $[J_2] = 0,1$ моль/л; \circ - без добавок, \times - в присутствии CF_3CO_2H (0,1 моль/л), Δ - в присутствии $C_6H_5C\equiv CH$ (0,1 моль/л); 3 - \blacktriangle (титрование щелочью), \bullet (полюрографическое определение); 4 - $[PhC\equiv CJ] = 0,05$; $[J_2] = 0,1$ моль/л

ной температуре выделяется 33% I_2 , а при увеличении концентрации KJ до 1,5 М за 21 час выделяется 94% иода. Добавки CF_3CO_2H не влияют на скорость этой реакции. Специальными опытами показано, что добавки $PhCJ=CHJ$ не влияют на скорость образования $PhC\equiv CJ$ (рисунок). Эти данные служат дополнительным подтверждением того, что образование $AtC\equiv CJ$ происходит путем прямого замещения ацетиленового водорода.

В работе¹³ кинетические опыты реакции иода с $C_6H_5C\equiv CH$ были описаны эмпирическим уравнением $-d(I_2)/dt = k_2(PhC\equiv CH)(I_2) - k_{-2}(PhC\equiv CJ)(HJ)$ в предположении, что аналитическая концентрация HJ пропорциональна свободной концентрации иодистого водорода. Замещение иода в $AtC\equiv CJ$ на водород может лимитироваться как иод-анионом так и протоном. Для выяснения действующих агентов этой реакции мы добавляли в реакционную смесь в конце опыта KJ , CF_3CO_2H или их смесь и следили за изменением концентрации иода. При добавках CF_3CO_2H концентрация иода не менялась, а добавки KJ или $KJ + CF_3CO_2H$ приводили к увеличению концентрации иода в растворе. Опыты, проведенные с $PhC\equiv CJ$ (0,1 моль/л) в ДМФ показали, что при действии KJ (0,4 моль/л) и CF_3CO_2H (0,4 моль/л) за 22 часа выделяется 75% иода ($\sim 20^\circ C$). Увеличение концентрации CF_3CO_2H мало влияет на скорость реакции. Добавки CF_3CO_2H не влияют на скорость образования $PhC\equiv CJ$ (рисунок).

Проведенные опыты показывают, что скорость обратной реакции зависит от концентрации иод-аниона и практически не зависит от концентрации протона. Следовательно, основной вклад в образование переходного состояния обратной реакции вносит взаимодействие иод-аниона с иодфенилацетиленом.

Иод очень медленно присоединяется к $PhC\equiv CJ$ (рисунок, кривая 4). Можно думать, что скорость присоединения иода к $PhC\equiv CH$ также низка. Следовательно, реакциями присоединения иода к тройной углеродной связи в наших условиях можно пренебречь. С этим выводом согласуется тот факт, что рассчитанные (по изменению концентрации иода) и экспериментальные значения концентраций HJ в кинетическом опыте удовлетворительно совпадают (рисунок, кривая 3). В растворе ДМФ иод не

реагирует с бензолом. Это дает основание полагать, что замещение водорода в ароматическом кольце фенилацетилена также не происходит.

Поскольку скорость обратной реакции сравнительно низка, а выделяющийся иодистый водород в ДМФ практически полностью превращается в HI_3 , при избытках $\text{ArC}\equiv\text{CH}$ реакция по $[\text{I}_2]$ идет практически до конца (рисунок, кривая 2). Если предположить, что в наших условиях HI_3 не реагирует ни с $\text{ArC}\equiv\text{CH}$, ни с $\text{ArC}\equiv\text{CJ}$, то при расчетах кинетических опытов скоростью обратной реакции можно пренебречь. Действительно, скорость замещения ацетиленового водорода иодом удовлетворительно описывается уравнением:

$$-\frac{d[\text{I}_2]}{dt} = k[\text{ArC}\equiv\text{CH}][\text{I}_2]$$

Значения констант хорошо сохраняются в каждом опыте при прохождении реакции на 70–80% и удовлетворительно совпадают в опытах с различными начальными концентрациями реагентов (табл. I). Величина кинетического изотопного эффекта для реакции фенилацетилена с иодом равна 1,21 (20°C). Для реакции фенилацетилена с гипохлоритом $k_{\text{H}}/k_2 = 1,01$, а с гипобромитом $k_{\text{H}}/k_2 = 1,07^2$.

Таблица I

Кинетика реакции $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CH}$ с иодом в ДМФ, 20°C .

| $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CH}$ моль/л | I_2 моль/л | $10^3 \cdot k$ л/моль·с |
|---|------------------------|----------------------------|
| 0,50 | 0,20 | 1,45 |
| 0,50 | 0,10 | 1,45 |
| 0,50 | 0,05 | 1,70 |
| 0,25 | 0,10 | 1,51 |
| 0,10 | 0,05 | 1,58 |

В таблице 2 приведены кинетические параметры изучен-

ных реакций, величины хим.сдвигов ацетиленовых протонов²² и интегральные интенсивности \int ($C\equiv C$) арилацетиленов²³. При переходе от п-нитро- к п-метоксифенилацетилену скорость реакции при 20° возрастает в 430 раз, что связано с резким снижением энтальпии активации. Увеличение скорости реакции сопровождается повышением пространственных требований к переходному состоянию.

Значения логарифмов констант хорошо коррелируют с σ^+ - константами заместителей

$$\lg k/k_0 = -1,69 \sigma^+, \quad \rho = 0,980, \quad S_0 = 0,071 \quad (20^\circ)$$

$$\lg k/k_0 = -1,54 \sigma^+, \quad \rho = 0,984, \quad S_0 = 0,060 \quad (30^\circ)$$

$$\lg k/k_0 = -1,37 \sigma^+, \quad \rho = 0,987, \quad S_0 = 0,049 \quad (40^\circ)^*$$

Для σ^- - констант Гаммета наблюдается только приблизительная корреляция (при 20° $\rho = -1,60$, $\rho = 0,93$).

При увеличении электронодонорных свойств заместителя в арилацетилене уменьшается величина хим.сдвига (δ) ацетиленового протона и возрастает интегральная интенсивность \int ($C\equiv C$) (А). Скорость иодирования $ArC\equiv CH$ превосходно коррелирует с $A^{1/2}$, а корреляция с $\Delta\delta$ неудовлетворительна ($\rho = 0,89$).

$$\lg k/k_0 = 0,124 A^{1/2}, \quad \rho = 0,997, \quad S_0 = 0,18 \quad (20^\circ)$$

Наличие корреляции с $A^{1/2}$ обусловлено тем, что эта величина может служить мерой сопряжения тройной связи с бензольным кольцом. Действительно, $A^{1/2}$ превосходно коррелирует с σ^+ ($\rho = 0,995$)²¹, корреляция с σ^- хуже ($\rho = 0,970$). Для хим.сдвигов ацетиленовых протонов справедливо обратное - превосходная корреляция с σ^- ($\Delta\delta = 0,46$, $\rho = 0,998$) и неудовлетворительная корреляция с σ^+ ($\rho = 0,87$).

Отрицательное значение ρ указывает на электрофильный характер исследуемой реакции. Корреляция констант скорости с σ^+ и $A^{1/2}$ говорит о том, что в образовании переходного состояния принимает участие р-орбиталь тройной связи, коп-

* Значение k для $p-CH_3OC_6H_4C\equiv CH$ при 40° (0,123 л/моль·с) найдено экстраполяцией.

Таблица 2.

Кинетические параметры иодирования п-Х-С₆H₄С≡СН в ДМФ.

| X | 10 ³ · k, л/моль · с | | | ΔH^\ddagger ккал/моль | - ΔS^\ddagger э.е. | ΔG^\ddagger ккал/моль | δ м.д. | A л/моль · см ² |
|--------------------|---------------------------------|-----------|-----------|----------------------------------|-------------------------------|----------------------------------|------------------|-------------------------------|
| | 20° | 30° | 40° | | | | | |
| CH ₃ O | 73,0±4,6 | 97,2±4,6 | 55,0±1,3* | 4,3 | 49 | 18,9 | 2,79 | 668 |
| CH ₃ | 6,00±0,62 | 10,2±0,6 | 16,7±1,0 | 8,7 | 39 | 20,3 | 2,83 | 317 |
| H | 1,54±0,01 | 2,82±0,17 | 5,67±0,21 | 11,5 | 32 | 21,0 | 2,88 | 137 |
| Br | 0,90±0,02 | 2,10±0,24 | 4,33±0,40 | 13,7 | 26 | 21,5 | 2,96 | 118 |
| NO ₂ ** | 0,17±0,01 | 0,37±0,02 | 0,85±0,03 | 14,0 | 26 | 21,8 | 3,21 | - |

*) Опыт проведен при 10° С.

**) При 50° С k = (1,70±0,08) · 10⁻³ л/моль · с

ланарная с бензольным кольцом⁷. При атаке этой орбитали ио-
дом возникает положительный заряд, который стабилизируется
делокализацией по бензольному ядру.

Относительно невысокое значение константы ρ ($\sim 1,5$)
говорит об образовании сравнительно малополярного переход-
ного состояния. При гидратации арилацетиленов⁶ и арилпро-
пиловых кислот⁶ и нуклеофильном присоединении ArS^- к
 $\text{ArC}\equiv\text{CH}^4$, где в лимитирующей стадии происходит образование
ионов, величины ρ значительно выше (~ 4), а при окислении
 $\text{ArC}\equiv\text{CH}$ надбензойной кислотой, где постулируется образование
малополярного переходного состояния, $\rho = -1,4$ ⁷.

Величины энтальпий активации реакции замещения ацети-
ленового водорода в арилацетиленах иодом превосходно коррели-
руют с ΔS^\ddagger и ΔG^\ddagger :

$$\Delta H^\ddagger = 413 \Delta S^\ddagger, \quad \gamma = 0,999, \quad S_0 = 0,051$$

$$\Delta H^\ddagger = 0,285 \Delta G^\ddagger, \quad \gamma = 0,997, \quad S_0 = 0,092$$

Величина изокINETической температуры (β) в первом случае
равна 413, во втором 410° К. Значения ρ также превосходно
коррелируют с I/T :

$$\rho = 3,26 - 1451/T, \quad \gamma = 0,998, \quad S_0 = 0,051, \quad \beta = 445^\circ\text{K}$$

Величины изокINETических температур, рассчитанные из зависи-
мости $\lg k_{T_2} - \lg k_{T_1}$ для температурных пар 40—20, 30 —

20 и 40 — 30 соответственно равны 438, 437 и 422° К. Та-
ким образом, значения изокINETических температур, расчи-
танные четырьмя независимыми способами, удовлетворительно
совпадают друг с другом, что указывает на соблюдение для
исследуемой реакционной серии изокINETической зависимости²⁴
($\beta = 425 \pm 17^\circ\text{K}$). На это указывает также прямо пропор-
циональная зависимость ρ от $I - \beta/T$ ($\gamma = 0,999$).

При нуклеофильном замещении ацетиленового водорода
на галогид в реакции $\text{ArC}\equiv\text{CH}$ с гипогалогенидами величины
 ΔH^\ddagger и ΔS^\ddagger мало меняются от природы заместителя². В реак-
ции электрофильного присоединения брома к моно- и диалкил-
ацетиленам значения ΔH^\ddagger меняются от 4,3 до 12,9 ккал, а

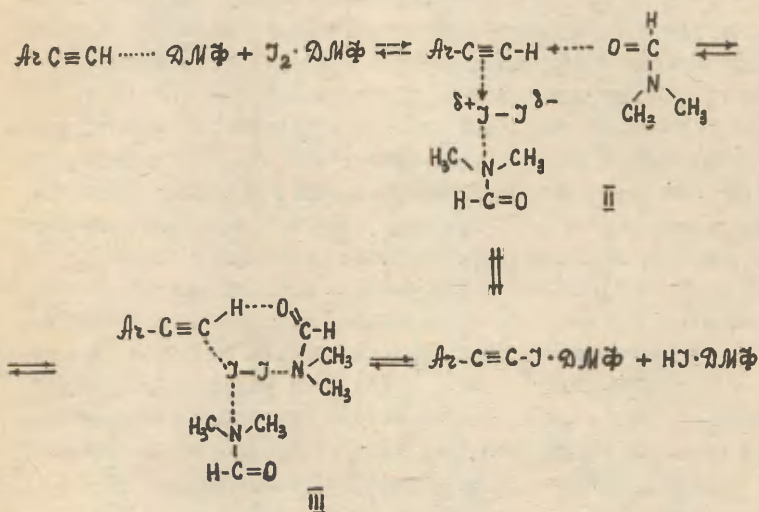
$-\Delta S^\ddagger$ — от 17 до 52 э.е.⁹. Изокинетическая температура, вычисленная нами по данным работы⁹ из зависимости $\lg k_{30} - \lg k_{15}$, равна 180° К ($\gamma = 0,996$). Имеющиеся в литературе сведения по кинетике других реакций ацетиленов недостаточны для каких-либо выводов по этому вопросу.

Выполнение в нашем случае уравнения Гаммета и наличие изокинетической зависимости говорит о том, что при переходе от п-нитро- к п-метоксифенилацетилену в реакции электрофильного замещения ацетиленового водорода на иод происходит, с одной стороны, линейное снижение потенциальной энергии реагирующих систем, с другой — снижение энтропии пропорционально изменению свободной энергии. Известно²⁵, что для газофазных реакций изменение в структуре субстрата, происходящее вдали от реакционного центра, приводит к изменению только ΔH^\ddagger , ΔS^\ddagger при этом меняется мало. Поэтому можно считать, что изменение энтропии активации в нашем случае обусловлено эффектами специфической сольватации. Согласно В.А.Пальму²⁶, значение изокинетической температуры, близкое к величине изоравновесной температуры для водородной связи ($\beta_H = 496^\circ \text{K}$) говорит об определяющем значении водородной связи. Действительно, при присоединении брома к алкилацетиленам, где в переходном состоянии не происходит образование H — связи⁹, величина изокинетической температуры (180° К) значительно ниже.

В растворе ДМФ как реагенты, так и продукты реакции образуют достаточно прочные комплексы с молекулами растворителя. Наличие сильных взаимодействий $\text{HJ} (\text{HJ}_3)$ и J_2 с ДМФ не вызывает сомнения²⁷. Связь $\equiv \text{C}-\text{J}$ сильно поляризована²⁸, поэтому иодацетилены легко образуют комплексы с донорами электронов п-типа. Комплексы иодфенилацетилена с морфолином¹⁰ и анилином²⁹ выделены в кристаллическом состоянии. Данные рентгеноструктурного анализа³⁰ указывают на строение $\equiv \text{C}-\text{J}^{\delta-} \cdots \overset{\delta+}{\text{N}} \text{R}$. Образование H-комплексов арилацетиленов с ДМФ приводит к повышению электронной плотности на тройной связи (интегральная интенсивность $\nu (\text{C} \equiv \text{C})$ в $\text{ArC} \equiv \text{CH}$ в растворе ДМФ значительно выше чем в CCl_4 ³¹). Энер-

гия образования Н-связи гексаметилфосфортриамида с $C_6H_5C\equiv CH$ составляет ~ 4 ккал/моль³². Образование комплексов иода с тройной углеродной связью также хорошо известно³³.

Все эти данные дают возможность предложить следующую схему механизма реакции замещения ацетиленового водорода на иод в растворе ДМФ:



Поскольку и реагенты и продукты реакции сольватированы молекулами растворителя, то разумно предположить, следуя принципу наименьшего движения в органических реакциях³⁴, участие в образовании переходного состояния двух молекул растворителя. Взаимодействие реагентов, сольватированных молекулами ДМФ, приводит к образованию донорно-акцепторного комплекса II, который переходит в продукты реакции или прямо, или через промежуточное образование циклического переходного состояния III. С образованием III согласуются низкие значения ΔS^\ddagger и небольшая величина кинетического изотопного эффекта.

При переходе от п-нитро- к п-метоксифенилацетилену происходит с одной стороны повышение электронной плотности на тройной углеродной связи и увеличение энергии стабилизации

положительного заряда в переходном состоянии, что приводит к снижению энthalпии активации в этом ряду, с другой – снижение энергии Н-связи между молекулами $\text{A}\text{r}\text{C}\equiv\text{CH}$ и ДМФ, что должно приводить к уменьшению энтропии активации. Тот факт, что величина изокинетической температуры в нашем случае ниже β_{H} , говорит о стабилизации Н-связью переходного состояния²⁶. Однако, необходимо учитывать и то, что в ряду заместителей $\text{NO}_2 - \text{Br} - \text{H} - \text{CH}_3 - \text{OCH}_3$ происходит уменьшение энергии сольватации $\text{A}\text{r}\text{C}\equiv\text{CJ}$, что также может вносить существенный вклад в изменение ΔS^\ddagger .

Снижение энтропии активации с уменьшением энергии взаимодействия растворителя с $\text{A}\text{r}\text{C}\equiv\text{CH}$ и $\text{A}\text{r}\text{C}\equiv\text{CJ}$ обусловлено, по-видимому, увеличением обменного взаимодействия промежуточных образований со средой.

Л и т е р а т у р а

1. Вейганд-Хильгетар, Методы эксперимента в органической химии, "Химия", М., 1969, стр.103, 148.
2. R.Lii, S.Miller, J.Am.Chem.Soc., 95, 1602 (1973).
3. Л.В.Тихомина, А.С.Нахманович, А.И.Борисова, Изв.сиб.отд. АН СССР, сер.хим., вып.2, 109 (1973).
4. P.Beltrame, P.L.Beltrame, M.G.Cattania, M.Simonetta, J.C.S. Perkin II, 1973, 63.
5. D.S.Noyce, M.A.Matesich, P.E.Peterson, J.Am.Chem.Soc., 89, 6225 (1967).
6. D.S.Noyce, M.D.Schiavelli, J.Am.Chem.Soc., 90, 1020 (1968).
7. Y.Ogata, Y.Sawaki, H.Inoue, J.Org.Chem., 38, 1044(1973).
8. R.Gelin, D.Pigasse, Bull.Soc.Chim.France, 1971, 1840.
9. R.Gelin, D.Pigasse, Bull.Soc.Chim.France, 1971, 2186.
10. P.L.Southwick, J.R.Kirchner, J.Org.Chem., 27, 3305 (1962).
11. T.H.Vaughn, J.A.Nieuwland, J.Am.Chem.Soc., 54, 787 (1932), 55, 2150 (1933).
12. Э.П.Филинов, И.М.Василькевич, Г.Ф.Дворко, Авт.свид. № 436042, Бол.изобр. и откp., (26) 65 (1974).
13. Э.П.Филинов, И.М.Василькевич, Г.Ф.Дворко, ДАН УССР, Б, 153 (1974).

14. Г.Ф.Дворко, Е.А.Шилов, Укр.хим.ж., 29, 165 (1963);
Г.Ф.Дворко, Укр.хим.ж., 29, 1188 (1963).
15. H.Sinn, S.Hopperdietzel, D.Sauermann,
Monatsh.Chem., 96, 1036 (1965).
16. Органические реакции, сб.5, изд.ИЛ, 1951, стр.56.
17. A.D.Allen, C.D.Cook, Can.J.Chem., 41, 1084 (1963).
18. S.K.Bhattacharyya, M.J.Rao,
J.Indian Chem.Soc., 18, 253 (1941).
19. Брит.пат. № 743310; С.А. 50, 16834 (1956).
20. A.J.Parker, J.Chem.Soc., 1966 A, 220.
21. Г.В.Чернявский, Г.Ф.Дворко, В.А.Шрубович, О.М.Гришин,
Укр.хим.ж., 32, 260 (1966).
22. Р.Байбл, Интерпретация спектров ядерного магнитного
резонанса, "Атомиздат", М., 1969, стр.181.
23. T.B.Grindley, K.F.Johnson, A.R.Katritzky, H.J.Keogh,
R.D.Topsom, J.C.S. Perkin II, 1974, 273.
24. О.Ехнер, Chem.Listy, 67, 135 (1973).
25. Л.Гаммет, Основы физической органической химии, "Мир",
М., 1972, стр.520.
26. В.А.Пальм, Основы количественной теории органических
реакций, "Химия", Л., 1967, стр.314.
27. C.A.Chary, Indira, R.K.Venkata,
Current sci. (India), 37, 580 (1968).
28. G.Sellier, P.Wojtkowiak,
C.r.Acad.Sci., 271 C, 1269 (1970).
29. J.Nef, Ann., 308, 293 (1899).
30. R.H.Baughman, J.Org.Chem., 29, 964 (1964).
31. T.B.Grindley, K.F.Johnson, A.R.Katritzky, H.J.Keogh,
Ch.Thirkettle, R.T.S.Brownlee, J.A.Munday, R.D.Topsom,
J.C.S. Perkin II, 1974, 276.
32. D.Ziessow, E.Lippert,
Ber.Bunsenges.Phys.Chem., 74, 13 (1970).
33. J.Gerbier, W.Lorenzelli,
Spectrochim.acta, 23 A, 1469 (1967).
34. O.S.Tee, J.Am.Chem.Soc., 91, 7144 (1969).

СПЕЦИФИЧНОСТЬ ХОЛИНЭСТЕРАЗЫ ЯДА КОБРЫ В РЕАКЦИИ С ТИОФOSFONАТАМИ

Э.П.Сийгур^{*}, А.А.Аавиксаар^{*}, А.А.Абдувахобов^{***}, Т.Я.Илометс

Тартуский государственный университет, кафедра
органической химии, г.Тарту, Эстонская ССР

Поступило 7 января 1975 г.

Определены бимолекулярные константы скорости фосфо-
нирования холинэстеразы яда среднеазиатской кобры
(*Naja naja oxiana*) под действием 0-н-алкил-S-(β -этил-
меркаптоэтил)метилтиофосфонатов,
($C_nH_{2n+1}O$)(CH_3)P(O)SC₂H₄SC₂H₅ (n = 2-6), и 0-этил-S-(β -
этилмеркаптоэтил)алкилтиофосфонатов,
(C₂H₅O)(C_nH_{2n+1})P(O)SC₂H₄SC₂H₅ (n = 1-4), в 0,15 М
растворе NaCl при температуре 25,0°C, pH = 7,50.

Константы скорости ингибирования холинэстеразы яда
кобры под действием исследованных фосфорорганических
соединений сопоставлены с соответствующими данными для
ацетилхолинэстеразы бычьих эритроцитов и бутирилхолин-
эстеразы сыворотки крови лошади. Показано, что фермент
яда кобры по ингибиторной специфичности близок к ацетил-
холинэстеразе бычьих эритроцитов.

Благодаря многолетней работе исследовательского коллек-
тива, руководимого акад. М.И.Кабачником (для обзора см.¹),
в настоящее время в литературе имеется множество данных по

^{*} Настоящий адрес: Институт кибернетики АН ЭССР, Таллин

^{***} Настоящий адрес: Отдел биоорганической химии АН УзССР,
Ташкент

антихолинэстеразной эффективности фосфорорганических соединений с общей формулой $(RO)(R')P(O)SR''$, где R обозначает различные алкильные радикалы, нормальные и разветвленные. При варьировании строения фосфонильной части указанных тиоэфиров для ацетилхолинэстеразы бычьих эритроцитов (КФ 3.1.1.7) и для бутирилхолинэстеразы сыворотки крови лошади (КФ 3.1.1.8) были получены весьма разные зависимости антиферментной активности от структуры этих соединений. Следовательно, такие данные могут быть использованы для определения класса, к которому относится исследуемый в конкретном случае фермент с холинэстеразной активностью. В настоящей работе с этой целью было изучено действие двух рядов фосфорорганических ингибиторов (ФОИ),

$(C_nH_{2n+1}O)(CH_3)P(O)SC_2H_4SC_2H_5$ ($n = 2-6$) и

$(C_2H_5O)(C_nH_{2n+1})P(O)SC_2H_4SC_2H_5$ ($n = 1-4$), на активность холинэстеразы яда среднеазиатской кобры, принадлежность которой к "истинным" холинэстеразам (КФ 3.1.1.7) была недавно поставлена под сомнение^{2,3}.

Экспериментальная часть

Яд среднеазиатской кобры (*Naja naja oxiana*), высушенный в эксикаторе над хлористым кальцием, был получен из лаборатории экологии ядовитых змей Института зоологии и паразитологии АН УзССР. Холинэстераза из яда кобры была очищена в 100-120 раз хроматографией на КМ-целлюлозе и на специальном аффинном сорбенте⁴. Ацетилхолин хлористый - "ч.", использовался после трехкратной перекристаллизации из смеси абсолютного этилового спирта и диэтилового эфира⁵. NaCl - "ос.ч.". Синтез и физические свойства использованных фосфорорганических соединений описаны ранее^{6,7}.

Кинетику ингибирования холинэстеразы яда кобры регистрировали в псевдомономолекулярных условиях, $[I]_0 \gg [E]_0$, по убыли активности фермента, используя ацетилхолин в качестве субстрата. В термостатированной при 25,0°C ячейке рН-стата к 5,0 миллилитровым порциям водного раствора ФОИ,

содержащим 0,15 М NaCl, добавляли 0,04 мл запасного раствора холинэстеразы. Через различные для каждой порции промежуточные времена (от 0,3 до 10 минут) определяли остаточную активность холинэстеразы в реакционной смеси. Для этого в ячейку прибавляли 0,05 мл 0,3 М раствора ацетилхолина ($[S]_0 \approx 3 \cdot 10^{-3}$ М) и измеряли скорость его гидролиза титрованием выделяющейся кислоты 0,009 М раствором КОН. Измерения проводили на pH-стате фирмы "Radiometer", комплект ТТТ/СВR2с/АВU1с.

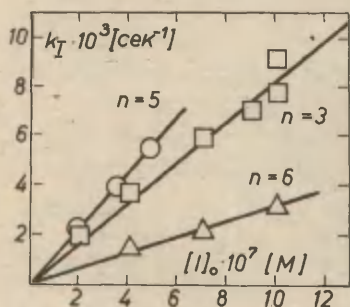


Рис. 1. Зависимость псевдомономолекулярной константы скорости ингибирования холинэстеразы яда среднеазиатской кобры под действием фосфорорганических соединений

$(C_nH_{2n+1}O)(CH_3)P(O)SC_2H_4SC_2H_5$.
Температура 25,0°C, pH = 7,50,
0,15 М NaCl.

Константы скорости первого порядка определяли из наклонов прямых в координатах $\log V_t$ от t , согласно уравнению

$$\log V_t = \log V_0 - \frac{k_T}{2,303} t = \log V_0 - \frac{k_i [I]_0}{2,303} t,$$

соответствующим формальной схеме процесса ингибирования:



Обозначения: E – фермент, I – ингибитор, E' – фосфонилированный фермент, P – продукт реакции, V_0 – скорость ферментативного гидролиза ацетилхолина в отсутствие ФОИ, V_t – скорость ферментативного гидролиза ацетилхолина после реакции холинэстеразы с ФОИ в течение времени t . Бимолекулярные константы скорости фосфонилирования, k_i , были найдены из наклонов прямых в координатах k_T от $[I]_0$, согласно рабочему уравнению

$$k_T = a_0 + k_i [I]_0,$$

где a_0 учитывает возможную спонтанную инактивацию фермента в реакционной смеси. В использованных в настоящей работе

экспериментальных условиях скоростью спонтанной инактивации фермента можно было пренебречь (рис. 1).

Результаты и их обсуждение

Бимолекулярные константы скорости ингибирования холинэстеразы яда кобры под действием исследованных ФОИ приведены в таблице 1. На рисунке 2 они сопоставлены с литературными данными для ацетилхолинэстеразы бычьих эритроцитов (АХЭ) и бутирилхолинэстеразы сыворотки крови лошади (БухЭ).

Таблица 1.

Бимолекулярные константы скорости фосфонилирования холинэстеразы яда кобры под действием ингибиторов $(RO)(R')P(O)SC_2H_4SC_2H_5$. Температура $25,0^{\circ}C$, $pH = 7,50$, $0,15 M NaCl$. Указаны среднеквадратичные отклонения.

| R | R' | $k_1 [M^{-1} \text{сек}^{-1}]$ |
|---------------|------------|--------------------------------|
| C_2H_5 | CH_3 | $(1,2 \pm 0,3) 10^3$ |
| $n-C_3H_7$ | CH_3 | $(8,7 \pm 1,0) 10^3$ |
| $n-C_4H_9$ | CH_3 | $(1,6 \pm 0,2) 10^4$ |
| $n-C_5H_{11}$ | CH_3 | $(1,10 \pm 0,05) 10^4$ |
| $n-C_6H_{13}$ | CH_3 | $(3,3 \pm 0,5) 10^3$ |
| C_2H_5 | C_2H_5 | $(4,8 \pm 0,5) 10^2$ |
| C_2H_5 | $n-C_3H_7$ | $(1,1 \pm 0,1) 10^2$ |
| C_2H_5 | $n-C_4H_9$ | $(9,0 \pm 0,1) 10$ |

Из рисунка видно, что константа скорости торможения активности холинэстеразы яда кобры под действием соединения $(C_2H_5O)(CH_3)P(O)SC_2H_4SC_2H_5(I)$ совпадает с k_1 для АХЭ, в то время как k_1 для БухЭ имеет в 20 раз меньшее значение. При увеличении числа углеродных атомов, n , в алкоксильном или алкильном радикалах "исходного" ингибитора (I) зависимость $\log k_1$ от n для холинэстеразы яда кобры достаточ-

но хорошо следует этой зависимости для АХЭ, с тем лишь различием, что холинэстераза яда представляется несколько более чувствительной в отношении удлинения радикала. Так, увеличение длины алкоксильного радикала от $n = 2$ до $n = 4$ в ряду ФОИ $(C_nH_{2n+1}O)(CH_3)P(O)SC_2H_4SC_2H_5$ (II) приводит к большему увеличению k_1 , чем в случае АХЭ (рис. 2А), а увеличение длины алкильного радикала в ряду ФОИ $(C_2H_5O)(C_nH_{2n+1})P(O)SC_2H_4SC_2H_5$ (III) приводит к большему уменьшению k_1 (рис. 2Б), причем разница между $\log k_1$ для холинэстеразы яда кобры и АХЭ в ряду (II) достигает 0,5 логарифмических единиц, а в ряду (III) — 0,7 логарифмических единиц. Возможно, что это указывает на опреде-

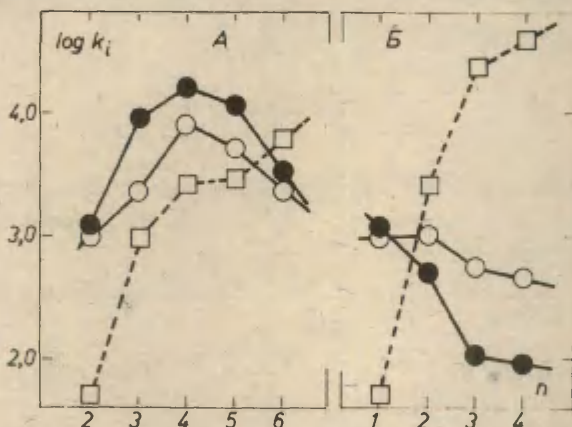


Рис. 2. Зависимость антихолинэстеразной активности тиофосфонатов от их строения.

- — холинэстераза яда среднеазиатской кобры (25,0°C, pH = 7,50, 0,15 M NaCl)
- — ацетилхолинэстераза бычьих эритроцитов (25°C, pH = 7,5)^{8,9}
- — бутирилхолинэстераза сыворотки крови лошади (25°C, pH = 7,5)^{6,9}
- А — $(C_nH_{2n+1}O)(CH_3)P(O)SC_2H_4SC_2H_5$
- Б — $(C_2H_5O)(C_nH_{2n+1})P(O)SC_2H_4SC_2H_5$

ленное различие в строении активных центров обоих ферментов. Этот вопрос, однако, требует дальнейшего исследования с применением большего числа различных ингибиторов.

На основании форм зависимостей $\log K_1$ от n на рисунке 2 в настоящее время можно сделать вполне однозначный вывод о том, что холинэстераза яда кобры и ацетилхолинэстераза бычьих эритроцитов образуют отдельную группу, которая по ингибиторной специфичности принципиально отличается от бутирилхолинэстеразы сыворотки крови лошади. Представленные экспериментальные результаты, на наш взгляд, могут рассматриваться как дополнительный материал к данным о субстратной специфичности ¹⁰⁻¹⁴ холинэстераз ядов змей семейства *Elapidae*, которые позволяют отнести их к подгруппе ацетилгидролаз ацетилхолина (КФ 3.1.1.7).

Л и т е р а т у р а

1. М.И. Кабачник, А.Р. Бресткин, Н.Н. Годовиков, М.Ж. Мичelson. Е.В. Розенгарт, В.И. Розенгарт, *Pharmacological Reviews* 22, 355 (1970)
2. В.М. Сорокин, Э. Нигматов, Л.Н. Мкельсон, *Химия природных соединений* 6, 783 (1972).
3. Д.Н. Сахибов, В.М. Сорокин, Л.Н. Мкельсон, *Химия и биохимия змеиных ядов*, "Фан", Ташкент 1972
4. Э. Сийгур, Т. Илометс, Т.-М. Сарапуу, М. Лендла, М. Нымме-отс, Уч. записки Тартуского государственного университета 332, 198 (1974)
5. Методы получения радиоактивных препаратов, Госатомиздат, Москва 1966, стр. 12-26
6. А.А. Абдувахабов, Н.Н. Годовиков, М.И. Кабачник, С.С. Михайлов, В.И. Розенгарт, В.В. Ситкевич, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, 1968. 744

7. А.А. Абдувахабов, К.М. Зупарова, Н.Н. Годовиков,
М.И. Кабачник, Х.А. Асланов, А.С. Садыков, Изв. АН СССР,
сер. хим. 1973, 1659
8. А.А. Абдувахабов, Н.Н. Годовиков, М.И. Кабачник, Л.С. Кри-
ворова, С.С. Михайлов, В.И. Розенгарт, Изв. АН СССР,
сер. хим. 1972, 1169
9. А.А. Абдувахабов, К.М. Зупарова, Н.Н. Годовиков, М.И. Ка-
бачник, А.И. Крашенюк, С.С. Михайлов, В.И. Розенгарт,
ДАН СССР 211, 1209 (1973)
10. F. Bovet-Nitti, *Experientia* 3, 283 (1947)
11. E.A. Zeller, G.A. Fleischer, R.A. McNaughton,
J.S. Schweppe, *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.* 71, 526 (1949)
12. K.-B. Augustinsson, *Acta Chem. Scand.* 5, 699 (1951)
13. K.-B. Augustinsson, *Acta Chem. Scand.* 5, 712 (1951)
14. L.A. Mounter, *Biochem. J.* 50, 122 (1951)

ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАМЕЩЕННЫХ БЕНЗОЙНОЙ
КИСЛОТЫ В СРЕДЕ ДИМЕТИЛФОРМАМИДА

Л.Н.Быкова, С.И.Петров, Л.Я.Хейфец, Л.А.Карасева

Московский текстильный институт

Московский технологический институт пищевой промыш-
ленностиВсесоюзный научно-исследовательский институт по охра-
не вод, Харьков.

Поступило 28 января 1975 г.

На ртутном капельном электроде изучено полярогра-
фическое поведение 25 замещенных бензойной кислоты в
среде диметилформамида /ДМФА/ на фоне 0,05н. раствора
(C_2H_5)₄NJ. Восстановление бензойных кислот носит
диффузионно-кинетический характер и характеризуется
одноэлектронным необратимым восстановлением ионов H^+ .
Табулированы значения потенциалов полуволн $E_{1/2}$ и ко-
эффициентов переноса заряда. Найдено, что изменения
 $E_{1/2}$ подчиняются уравнению Гаммета, образуя отдельные
зависимости для м- и п-замещенных. При сопоставлении
 $E_{1/2}$ с $pK_A(H_2O)$ соответствующих бензойных кислот
выведено три корреляционных уравнения отдельно для
м-, п- и о-замещенных, в то время как такое же сопос-
тавление с относительной кислотностью замещенных бен-
зойной кислоты в среде ДМФА обнаруживает единую линей-
ную зависимость за исключением 2-оксипроизводных. Ус-
тановлен сильный дифференцирующий эффект ДМФА на по-
лярографическое поведение замещенных бензойной кисло-
ты.

В настоящее время накоплен достаточно большой экспе-
риментальный материал по полярографическому исследованию

различных соединений в среде органических растворителей^{1,2}. В своем обзоре П.Зуман³ показал, что корреляция полярнографических потенциалов полувольт с константами заместителей для реакционной серии выводится чисто логически. Автор подчеркивает, что возможности полярнографии в этом отношении использованы еще недостаточно. В последние годы появились новые работы, посвященные исследованию корреляционных зависимостей полярнографических потенциалов полувольт с константами заместителей для различных реакционных серий и различных растворителей⁴⁻¹⁰.

Данная работа посвящена полярнографическому исследованию замещенных бензойной кислоты в среде диметилформамида. Двумя из авторов данной работы показано^{11,12}, что замещенные бензойной кислоты в среде ДМФА образуют две реакционные серии — одну для м- и п-замещенных, вторую для о-замещенных и о-замещенных, содержащих м- и п-заместители. Дифференцирующее действие ДМФА в отношении о-замещенных несколько меньше, чем в отношении м- и п-замещенных.

По вопросу восстановления карбоновых кислот в растворах существуют различные мнения^{2,8,13-18}. В большинстве случаев полярнографические волны слабых кислот рассматривают как сумму диффузионного тока, подчиняющегося уравнению Ильковича, и кинетического тока разряда ионов водорода за счет диссоциации кислот у электрода. В связи с этим в литературе описаны исследования взаимосвязи полярнографических потенциалов полувольт карбоновых кислот с константами диссоциации их в воде и установлены соответствующие корреляционные зависимости⁸⁻¹⁰.

Илвинг с сотрудниками^{9,10} провели полярнографическое исследование 29 кислот в среде пиридина. Для трех типов кислот /карбоновые, фенолы и пурины/ установлены три линейные зависимости между $E_{1/2}$ и $pK_A(H_2O)$ в соответствии с дифференцированием силы кислот при переходе от воды к пиридину. Л.Я.Хейфец, Н.М.Пржиялговская и Л.И.Дмитриевская⁸ исследовали 14 органических кислот в среде метанола и диметилформамида и установили две линейные зависимости между $E_{1/2}$ в не-

водных растворителях и $pK_A(H_2O)$ — одну для алифатических и ароматических карбоновых кислот и вторую — для нафтольных и окси-нафтольных кислот. К сожалению, исследованные в указанных работах кислоты не представляют собой достаточно полных реакционных серий.

Настоящая работа является в известной степени продолжением работы⁸ по полярографическому исследованию карбоновых кислот в диметилформамиде. Исследованная нами реакционная серия содержит 25 замещенных бензойной кислоты, которые имеют галоген-, amino- и окси-заместители в м-, п- и о-положении по отношению к карбоксильной группе. Кроме того, некоторые бензойные кислоты имеют по 2 или 3 заместителя.

Потенциалы полуволн бензойных кислот измерены на электронном полярографе ЛП-60 с ртутным капельным электродом. Характеристики капилляра: $m = 1,23 \text{ мл/сек}$; $\tau = 5,0 \text{ сек}$; $m\tau^{2/3}\tau^{1/6} = 1,501 \text{ мл}^{2/3}\text{сек}^{-1/2}$ в растворе фона без наложения напряжения. В качестве фона использован 0,05 М раствор йодистого тетраэтиламмония в ДМФА. ДМФА для очистки от кислых примесей и обезвоживания в течение двух суток выдерживали над безводным карбонатом натрия, время от времени встряхивая, затем перегоняли. Температура кипения очищенного ДМФА составляла 153°C . Содержание воды, определенное титрованием реактивом Фишера, соответствовало 0,05% вес. Йодистый тетраэтиламмоний применяли маркировки "для полярографии". Кислоты очищали возгонкой или перекристаллизацией из воды или из спирта.

При определении потенциалов полуволн для всех кислот полярографировали растворы по крайней мере трех концентраций, для каждой из которых снимали не менее двух кривых. Для м- и п-замещенных кислот интервал исследованных концентраций составлял от $0,6 \cdot 10^{-3}$ до $4 \cdot 10^{-3} \text{ М}$, для о-замещенных — от $0,6 \cdot 10^{-3}$ до $3 \cdot 10^{-3} \text{ М}$, причем верхний предел указанных концентраций определялся появлением на полярограммах максимумов. Для о-оксизамещенных кислот это ограничение уже имело место при концентрациях, превышающих $1 \cdot 10^{-3} \text{ М}$.

Анодом служила донная ртуть, потенциалы полуволн определяли по отношению к водному насыщенному каломельному элементу, измеряя по отношению к нему потенциал дна.

Средняя квадратичная ошибка единичного измерения потенциалов полуволн бензойных кислот в среде диметилформамида составляла 0,006 в. /при числе степеней свободы f , равном 162/.

Большинство бензойных кислот в ДМФА дают хорошо выраженные полярографические волны, которые полностью подавляются при добавлении к полярографируемому раствору бензолно-метанолового раствора гидроокиси тетраалкиламмония. Полярограммы бензойных кислот приведены на рис. 1.

Предельные токи кислот при их восстановлении на ртутном капельном электроде в исследованном интервале концентраций линейно зависят от концентраций, однако, при одинаковых концентрациях разных кислот эти токи значительно различаются. По-видимому, это не может быть объяснено только различием в коэффициентах диффузии ионов и молекул кислот, но связано с вкладом в предельный ток кинетического тока разряда ионов водорода согласно теории С.Г.Майрановского¹³.

Для хлор- и бромзамещенных кислот на полярограммах наблюдается вторая волна в более отрицательной области потенциалов, высота ее значительно меньше высоты первой волны, но также растет с увеличением концентрации. При добавлении раствора гидроокиси тетраалкиламмония на полярограммах бромбензойных кислот остается одна волна, потенциал полуволны которой лежит между потенциалами полуволн первой и второй волны. Можно предположить, что вторая волна относится к восстановлению брома, которое облегчается при подавлении волны восстановления водорода кислоты; при этом ее высота возрастает, а потенциал полуволны незначительно смещается в менее отрицательную область. При добавлении раствора гидроокиси тетраалкиламмония на полярограммах хлорбензойных кислот первая волна подавляется, а вторая практически сливается с волной восстановления фона.

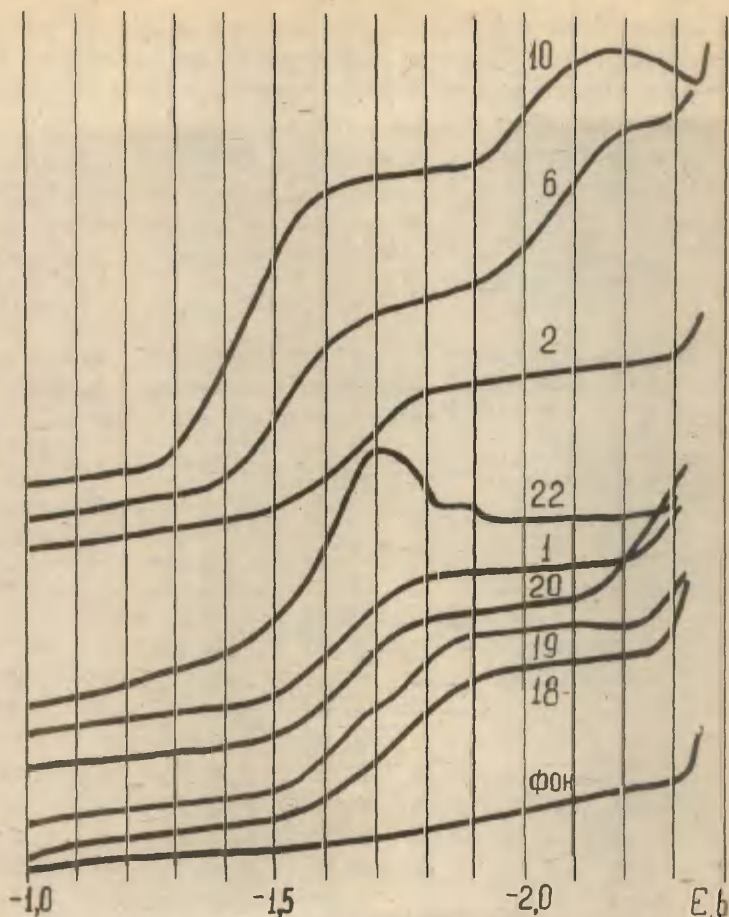


Рис. I. Полярографические волны бензойных кислот в среде диметилформамида при концентрации $1.4 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ кислоты; фон - 0,05 н раствор $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NJ}$. Номера кривых соответствуют порядковым номерам кислот в таблице I.

Результаты полярографического исследования бензойных кислот в среде ДМФА представлены в таблице I, где приведены значения потенциалов полуволн восстановления кислот,

значения показателей констант диссоциации кислот в воде^{19,20} и G - констант заместителей. Для исключения влияния диффузионно-жидкостного потенциала на границе неводный исследуемый раствор - солевой мостик электрода сравнения значения $E_{1/2}$ приведены к потенциалу полуволны бензойной кислоты: $\Delta E_{1/2} = E_{1/2}^* - E_{1/2}^{CT}$. Из зависимостей $\lg \frac{t_d - t}{\alpha n}$ от E найден наклон прямых, соответствующий значению $\frac{0,059}{\alpha n}$, а из последнего - значения α /коэффициент переноса заряда/ при $n = 1$.

Таблица I

Полярографические характеристики замещенных бензойной кислоты в среде диметилформамида, G - константы заместителей и $pK_A(H_2O)$ кислот.

| № п/п | Заместитель | $E_{1/2}, В$ | $E_{1/2}, В$ | $\Delta E_{1/2}, В$ | α | ΣG | $pK_A(H_2O)$ |
|-------|---------------------------------|--------------|--------------|---------------------|----------|------------|--------------|
| : | Hg -д-на: н.к.э.: | : | : | : | : | : | : |
| I | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
| I | H | -1,64 | -2,12 | 0,00 | 0,50 | 0,00 | 4,20 |
| 2 | 4-F | -1,67 | -2,12 | 0,00 | 0,64 | +0,06 | 4,14 |
| 3 | 3-F | -1,54 | -2,00 | +0,12 | 0,46 | +0,34 | 3,87 |
| 4 | 2-F | -1,59 | -2,05 | +0,07 | 0,58 | - | 3,27 |
| 5 | 4-Cl | -1,47 | -1,95 | +0,17 | 0,53 | +0,23 | 4,03 |
| 6 | 3-Cl | -1,49 | -1,95 | +0,17 | 0,50 | +0,37 | 3,81 |
| 7 | 2-Cl | -1,43 | -1,88 | +0,24 | 0,68 | - | 2,89 |
| 8 | 2,4-Cl ₂ | -1,31 | -1,80 | +0,32 | 0,61 | - | 2,76 |
| 9 | 4-Br | -1,36 | -1,86 | +0,26 | 0,39 | +0,23 | 3,97 |
| 10 | 3-Br | -1,42 | -1,91 | +0,21 | 0,45 | +0,39 | 3,81 |
| 11 | 2-Br | -1,36 | -1,85 | +0,27 | 0,41 | - | 2,85 |
| 12 | 4-C ₂ H ₅ | -1,75 | -2,23 | -0,11 | 0,64 | -0,15 | 4,35 |
| 13 | 2-C ₂ H ₅ | -1,71 | -2,19 | -0,07 | 0,68 | - | 3,79 |
| 14 | 4-CH ₃ | -1,70 | -2,18 | -0,06 | 0,33 | -0,17 | 4,37 |
| 15 | 3-CH ₃ | -1,68 | -2,15 | -0,03 | 0,41 | -0,07 | 4,25 |
| 16 | 4-CH ₃ O | -1,72 | -2,19 | -0,07 | 0,40 | -0,27 | 4,50 |
| 17 | 4-NH ₂ | -1,91 | -2,40 | -0,28 | 0,41 | -0,66 | 4,92 |
| 18 | 3-NH ₂ | -1,75 | -2,25 | -0,13 | 0,48 | -0,16 | 4,74 |

| 1 : | 2 : | 3 : | 4 : | 5 : | 6 : | 7 : | 8 |
|-----|-------------------------|-------|-------|-------|------|-------|------|
| 19 | 2-NH ₂ * | -1,72 | -2,18 | -0,06 | - | - | 4,97 |
| 20 | 4-OH | -1,67 | -2,15 | -0,03 | 0,36 | -0,36 | 4,54 |
| 21 | 3-OH | -1,65 | -2,12 | 0,00 | 0,55 | +0,12 | 4,08 |
| 22 | 2-OH | -1,55 | -2,02 | +0,10 | 0,58 | - | 2,99 |
| 23 | 2,4-(OH) ₂ | -1,57 | -2,03 | +0,09 | 0,50 | - | 3,29 |
| 24 | 3,4-(OH) ₂ | -1,78 | -2,25 | -0,13 | 0,28 | -0,24 | 4,48 |
| 25 | 2,3,4-(OH) ₃ | -1,53 | -1,99 | +0,13 | 0,46 | - | - |

* Нелинейная форма зависимости $\lg \frac{1}{1-d}$ от E не позволила рассчитать α .

Методом наименьших квадратов выведены корреляционные уравнения, соответствующие зависимостям $\Delta E_{1/2}$ от G -констант для 16 м- и п-замещенных, рассчитаны коэффициенты корреляции и стандартные отклонения /таблица 2/.

Таблица 2

Корреляционные уравнения зависимостей полярно-графических характеристик бензойных кислот от G -констант и $pK_A(H_2O)$

| № п/п : | Кислоты : | n : | Уравнения : | r : | S, в |
|---------|-------------------|-----|-----------------------------------|-------|------|
| 1 | м- и п-замещенные | 16 | $\Delta E_{1/2} = 0,448 G + 0,02$ | 0,906 | 0,06 |
| 2 | м-замещенные | 7 | $\Delta E_{1/2} = 0,518 G - 0,03$ | 0,968 | 0,03 |
| 3 | п-замещенные | 8 | $\Delta E_{1/2} = 0,498 G + 0,05$ | 0,910 | 0,07 |
| 4 | м- и п-замещенные | 16 | $E_{1/2} = -0,402 pK_A - 0,41$ | 0,906 | 0,06 |
| 5 | м-замещенные | 7 | $E_{1/2} = -0,344 pK_A - 0,67$ | 0,942 | 0,05 |
| 6 | п-замещенные | 8 | $E_{1/2} = -0,489 pK_A - 0,85$ | 0,910 | 0,08 |
| 7 | о-замещенные | 7 | $E_{1/2} = -0,389 pK_A - 0,85$ | 0,942 | 0,05 |

Из таблицы 2 видно, что уравнения, выведенные отдельно для м-замещенных и для п-замещенных, характеризуются более высокими коэффициентами корреляции. Это позволяет предполагать, что м- и п-замещенные образуют две отдельные реакционные серии.

Зависимость полярографических потенциалов полуволи м- и п-замещенных бензойных кислот от σ -констант заместителей представлена на рис. 2.

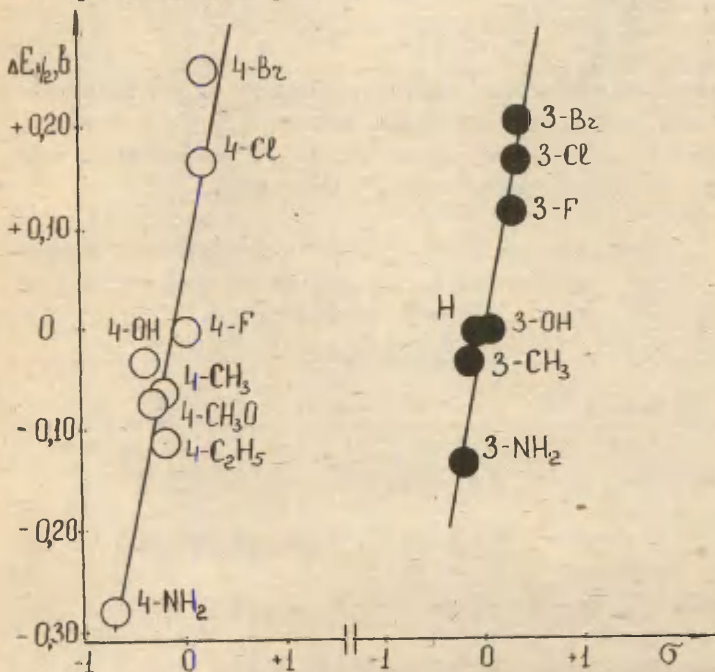


Рис. 2. Зависимость потенциалов полуволи бензойных кислот $\Delta E_{1/2}$ от σ -констант заместителей:

● - м-замещенные; ○ - п-замещенные кислоты.

Обращает на себя внимание тот факт, что для м-замещенных бензойных кислот соблюдается большее постоянство α , чем для п-замещенных: для м-замещенных $\alpha = 0,46$, $S_\alpha = 0,05$;

для п-замещенных: $\bar{\alpha} = 0,47$, $S\alpha = 0,12$. Этим можно объяснить более высокий коэффициент корреляции зависимости $\Delta E_{1/2} = f(G)$ для м-замещенных.

Измеренные значения потенциалов полуволн бензойных кислот были сопоставлены также со значениями $pK_A(H_2O)$ кислот, включая кислоты, содержащие заместители в о-положении, и кислоты с несколькими заместителями. Из рис.3 и таблицы 2 видно, что в данном случае, как и следовало ожидать, имеют место три отдельные зависимости для м-, п- и о-замещенных.

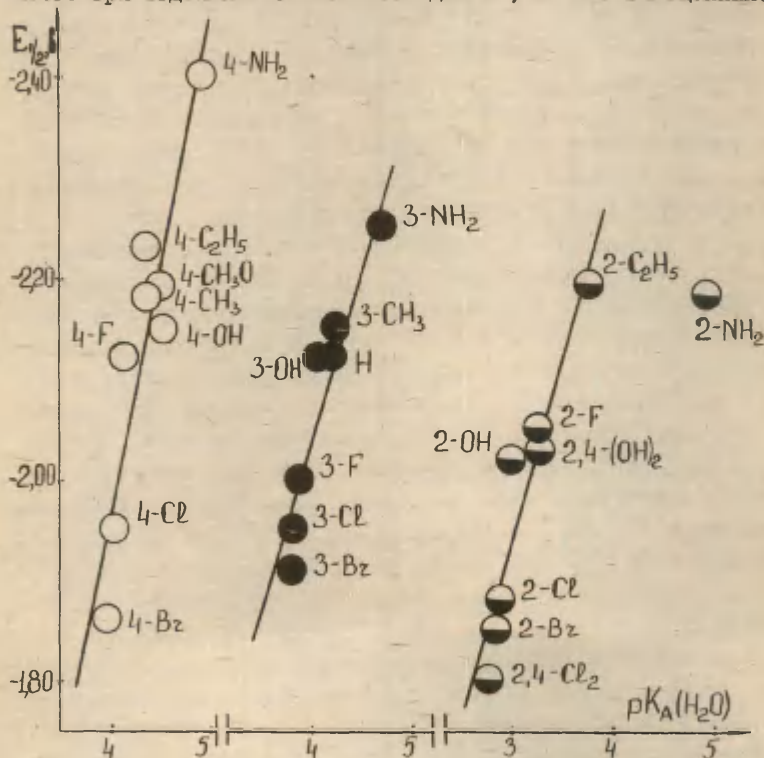


Рис.3. Зависимость потенциалов полуволн бензойных кислот $E_{1/2}$ от $pK_A(H_2O)$:

- — п-замещенные;
- — м-замещенные;
- ◐ — о-замещенные кислоты.

Из рис. 3 следует, что о-замещенные бензойной кислоты по своему полярографическому поведению ведут себя как более слабые кислоты по сравнению с м- и п-замещенными, характеризующимися в водном растворе такими же значениями $pK_A(H_2O)$. Этот факт хорошо согласуется с ранее описанными¹² потенциометрическими данными по относительной кислотности замещенных бензойной кислоты в неводных растворителях. К этому следует добавить, что полярографическое восстановление о-замещенных бензойной кислоты характеризуется большим значением $\alpha/\bar{\alpha} = 0,56$; $S\alpha = 0,10$ по сравнению с м- и п-замещенными. В некоторой степени это отличие значений α может компенсировать сдвиг в отрицательную область потенциалов полуволн о-замещенных кислот, связанный с ослаблением их кислотности в ДМФА по сравнению с кислотностью в воде. Интересно отметить, что бензойные кислоты, содержащие 2-ОН-группы, подчиняются общей зависимости для о-замещенных.

Из исследованных 2-замещенных кислот аномально ведет себя о-аминобензойная кислота, $E_{1/2}$ которой сдвигается в менее отрицательную область по сравнению с потенциалом, ожидаемым из значения $pK_A(H_2O)$, т.е. она ведет себя при полярографировании в ДМФА как более сильная кислота. Вероятно, это связано с изменением механизма диссоциации этой кислоты в приэлектродном слое за счет "орто-эффекта" NH_2 -группы и, в частности, возможности образования "цвиттер-иона". На аномальный характер восстановления о-аминобензойной кислоты указывает и форма полярографической волны, для которой зависимость $\lg \frac{i}{i_d - i}$ от E имеет нелинейный характер.

Аналогичное поведение $E_{1/2}$ полярографического восстановления и потенциометрического титрования замещенных бензойных кислот в ДМФА при сопоставлении этих характеристик с $pK_A(H_2O)$ наводит на мысль о связи между этими величинами. На такую взаимосвязь впервые указал Илвинг⁹, получивший хорошую единую корреляцию указанных величин для фенолов, бензойных кислот и пуринов в среде пиридина с наклоном, равным 1 : 1.

На рис. 4 представлена зависимость между $E_{1/2}/\text{поляр/}$ и

$E_{1/2}$ /потенц./ для ряда м-, п- и о-замещенных бензойной кислоты в среде ДМФА. Данные по величинам $E_{1/2}$ /потенц./ взяты из работы¹² и дополнены нами.

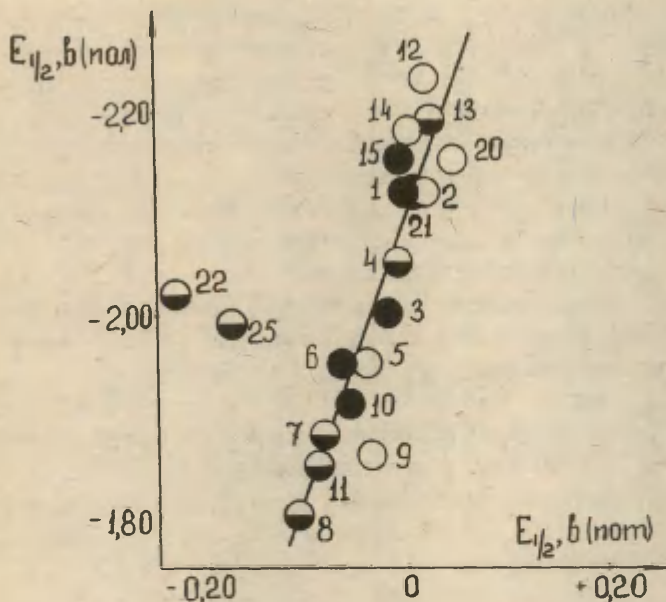


Рис. 4 Зависимость между $E_{1/2}$ полярографического восстановления и потенциометрического титрования замещенных бензойной кислоты в среде ДМФА. Нумерация точек соответствует порядковым номерам соединений в таблице I.

Для 19 замещенных бензойной кислоты из полученной единой линейной зависимости выпадают лишь точки, соответствующие кислотам, имеющим в о-положении OH-группу.

$$E_{1/2} \text{ /поляр./} = -2,77 \quad E_{1/2} \text{ /потенц./} = -2,09;$$

$$n = 17; \quad r = 0,918; \quad S = 0,057. \quad /I/$$

Приближенность приведенного корреляционного уравнения

/ $r = 0,918$ / может быть объяснена различными значениями α при полярографическом восстановлении кислот. Аномаль-

ное полярографическое поведение 2-ОН-бензойных кислот по сравнению с их кислотностью в среде ДМФА, вероятно, может быть объяснено различиями в условиях, при которых происходит измерение $E_{1/2}$ /поляр./ и $E_{1/2}$ /потенц./. Ранее указывалось, что усиление 2-ОН-бензойных кислот связано со стабилизацией их анионов за счет внутримолекулярной водородной связи. По всей вероятности, в достаточно концентрированных /0,05н/ растворах фона $(C_2H_5)_4N^+$ внутримолекулярная водородная связь разрывается за счет специфического взаимодействия ОН-заместителя кислоты и J^- -ионов. В пользу этого свидетельствует "нормальное" поведение 2-ОН-замещенных кислот на зависимости, приведенной на рис. 3.

При обсуждении зависимости между $E_{1/2}$ /поляр./ и $E_{1/2}$ /потенц./ Илвинг показал⁹, что для предложенного механизма восстановления протонных кислот в неводных средах имеет место зависимость между $E_{1/2}$ /поляр./ и $pK_A(n.p.)$:

$$E_{1/2} = E' + \frac{0,058}{2} \lg(K_{HA} - \lg[A^-]) \quad /2/$$

где $[A^-]$ — концентрация в приэлектродном слое аниона протонной кислоты, подвергающейся восстановлению;

E' — постоянная величина при условии, что коэффициент переноса α , время капания τ и коэффициенты диффузии электроактивной частицы D — постоянные величины.

Поскольку для пиридина наклон зависимости вида /1/ равен 1 : 1, то из уравнения /2/ следует постоянство не только τ и D , но и $\lg[A^-]$. Для ДМФА, как видно из уравнения /1/, наклон $\approx 2,7$ раза больше, чем для пиридина. Это приводит к значительной дифференциации восстановительных свойств замещенных бензойной кислоты в среде ДМФА. Среди факторов, влияющих на указанный дифференцирующий эффект следует отметить, помимо изменений τ , D и $[A^-]$ согласно уравнению /2/, влияние основности используемого в качестве фона электролита¹⁵, изменения Ψ' -потенциала двойного электрического слоя на ртутной капле^{22, стр. 209}, строения самого слоя за счет адсорбируемости растворителя и R_4N^+ на ртутной капле^{22, стр. 311} и т.д. Выяснение причин диффе-

ренцирующего действия неводных растворителей на полярографическое поведение протонных кислот будет предметом дальнейших исследований.

Литература.

1. С.И.Жданов, Усп. химии, 42, 1698 /1973/.
2. Д.Хидридж, в сб. Электрохимия металлов в неводных растворах, изд. "Мир", 1974, стр. 172.
3. П.Зуман, Труды конференции по проблемам применения корреляционных уравнений в органической химии, т.2, Тарту, 1963, стр.3.
4. Я.П.Страдны, Э.С.Левин, в сб. Успехи электрохимии органических соединений, М., "Наука", 1966, стр.82.
5. Новые исследования в полярографии, Рефераты докладов 5-го Всесоюзного совещания по полярографии, изд. "Шттин-ца", Кишинев, 1972г.
6. Л.В.Вешева, Р.А.Овчинникова, Л.С.Рейшахрит, ЖОХ, 41, 975 /1971/.
7. Л.В.Вешева, О.С. Затулина, Л.С.Рейшахрит, ЖОХ, 42, 1466 /1972/.
8. Л.Я.Хейфец, Н.М. Пржиялговская, Л.И.Дмитриевская, ЖОХ, 43, 510 /1971/.
9. К. Tsuji, R.J. Elving, *Anal. Chem.*, 41, 286 (1969).
10. Р. J. Elving, *J. Electroanal. Chem.*, 29, 55 (1971).
11. Л.Н.Быкова, С.И.Петров, Усп. химии, 39, 1631 /1970/.
12. Л.Н.Быкова, С.И.Петров, В.Д.Ардашникова, Е.С.Рубцова, ЖОХ, 40, 2301 /1970/.
13. С.Г.Майрановский, М.Б.Нейман, ДАН СССР, 82, 93 /1952/.
14. J. F. Coetzee, J.M. Kolthoff, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 6110 (1957).
15. R. J. Elving, M.S. Spritzer, *Talanta*, 12, 1243 (1965).
16. Y. Okazaki, *Japan Analyst*, 11, 991 (1962).
17. P. Giordiponti, F. Rallo, A. Rampazzo, *Ann. Chim. (Rome)*, 60 (7), 497 (1970).
18. J.M. Kolthoff, *J. Polarogr. Soc.*, 10, 22 (1964).
19. Р.Робинсон, Р.Стокс, Растворы электролитов, перевод с англ. под ред. А.М. Фрумкина, изд. ИЛ, М., 1963.
20. G.Kortüm, W.Vogel, K.Andrussov, Dissociation constants of organic acids in aqueous solutions, Butter-Worths, London, 1961.

21. Ю.А.Жданов, В.И.Минкин, Корреляционный анализ в органической химии, изд. Ростовского университета, 1966, стр. 85.
22. Я.Гейровский, Я.Кута, Основы полярографии, М., "Мир", 1965.

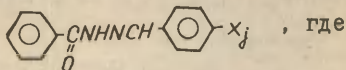
ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА ГИДРОЛИЗА КАРБОГИДРАЗОНОВ.

Сообщение III

А.Б.Декельбаум, Б.В.Пассет

Ленинградский химико-фармацевтический институт,
Ленинград, П-22, ул. проф.Попова, д.14

Поступило 10 февраля 1975 г.

Изучена кинетика гидролиза карбогидразо-
нов формулы $\text{X} = \text{OH}, \text{OCH}_3, \text{CH}_3, \text{Cl}, \text{Br}, \text{NO}_2$

в интервале pH-14 и температур 10-50°C. Рас-
считаны термодинамические параметры процесса.
В изученной реакционной серии выполняется изо-
кинетическое соотношение с величиной $\beta = 237^\circ\text{K}$
при pH=1.15 и $\beta = 291^\circ\text{K}$ при pH=4.01. Изотопный
эффект растворителя $K_{\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}}$ меняется в зави-
симости от значения pH среды от 1.35 до 0.90.

В предыдущем сообщении^I мы привели данные о влиянии
на константу скорости гидролиза заместителей в гидразидной
части молекулы. Настоящая работа посвящена изучению влия-
ния заместителей в альдегидной части молекулы.

Методика изучения кинетики гидролиза и обработки
экспериментальных данных приведена в первом сообщении².
Результаты исследований представлены в таблице I. На рис. I
показаны кривые зависимости логарифма наблюдаемой константы
скорости гидролиза карбогидразонов от значения pH среды.
Как видно из рис. I во всех случаях имеет место резкое паде-
ние $\lg K_{\text{набл.}}$ с ростом pH в кислой области и менее резкий
рост в щелочной.

Константы скорости и параметры активации реакции \star
гидролиза карбогидразонов формулы $C_6H_5C(O)NHNHCN_2H_7X_j$

Таблица I

| № | pH | X_j | K_{13} | K_{25} | K_{40} | K_{50} | ΔF° ккал моль | ΔH° ккал моль | ΔS° кал моль.град |
|---|------|------------------|----------|----------|----------|----------|----------------------------------|----------------------------------|--------------------------------------|
| 1 | 1.15 | OH | 0.3034 | 0.9016 | 4.477 | 11.690 | 17.50 | 18.46 | +3.25 |
| 2 | " | OCH ₃ | 0.2089 | 0.6383 | 2.570 | 7.413 | 17.70 | 17.99 | +0.97 |
| 3 | " | CH ₃ | 0.1439 | 0.3890 | 1.739 | 4.055 | 17.99 | 17.36 | -2.12 |
| 4 | " | H | 0.0695 | 0.1862 | 0.7161 | 1.625 | 18.43 | 15.95 | -8.32 |
| 5 | " | Cl | 0.0537 | 0.1230 | 0.4169 | 0.8147 | 18.68 | 14.05 | -15.52 |
| 6 | " | Br | - | 0.1189 | 0.4027 | 0.8414 | 18.70 | 14.37 | -14.53 |
| 7 | " | NO ₂ | 0.0296 | 0.04217 | 0.1189 | 0.2355 | 19.31 | 12.54 | -24.25 |
| 1 | 4.01 | OH | | 0.001968 | 0.009099 | 0.02203 | 21.13 | 17.90 | -10.81 |
| 2 | " | OCH ₃ | | 0.001778 | 0.007586 | 0.01445 | 21.19 | 15.60 | -18.75 |
| 3 | " | CH ₃ | | 0.001718 | 0.004508 | 0.009311 | 21.22 | 12.24 | -30.19 |
| 4 | " | B | | 0.001429 | 0.003170 | 0.004919 | 21.32 | 8.73 | -42.23 |
| 5 | " | Cl | | 0.001189 | 0.001589 | 0.001690 | 21.42 | 2.18 | -64.31 |
| 6 | " | Br | | 0.001148 | 0.001496 | 0.001585 | 21.44 | 1.95 | -65.34 |
| 7 | " | NO ₂ | | 0.000724 | 0.000346 | 0.000214 | 21.72 | -8.71 | - |

\star Все термодинамические параметры рассчитаны для температуры 298°K по известным формулам³.

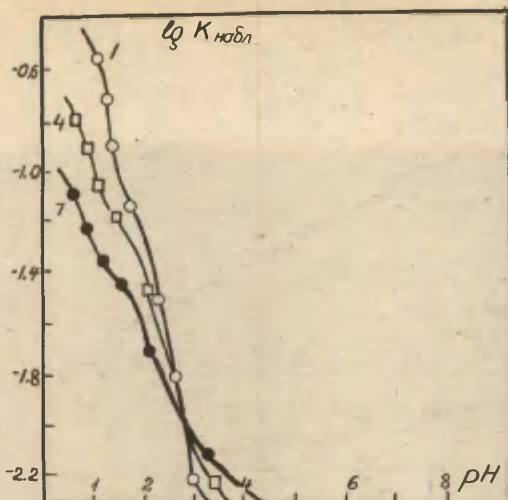
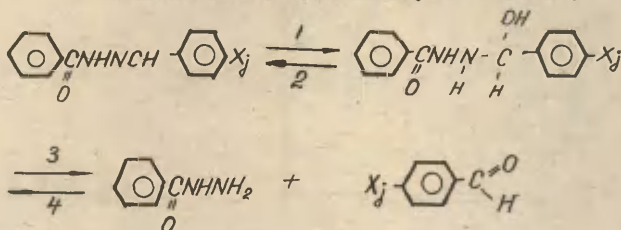


Рис. 1. Зависимость скорости гидролиза карбогидразонов от pH при 25°C и $\mu = 0.5$ (нумерация заместителей соответствует табл. I)



На рис. 2 и 3 показаны зависимости \lg констант скорости гидролиза от соответствующих констант заместителей при различных значениях pH. При pH=1.15 влияние электронодонорных и электроноакцепторных заместителей описывается различными уравнениями. Очевидно, это можно объяснить тем, что интервал pH, при котором происходит переход медленной стадии I к медленной стадии 3 неодинаков для различных альдегидов⁴.

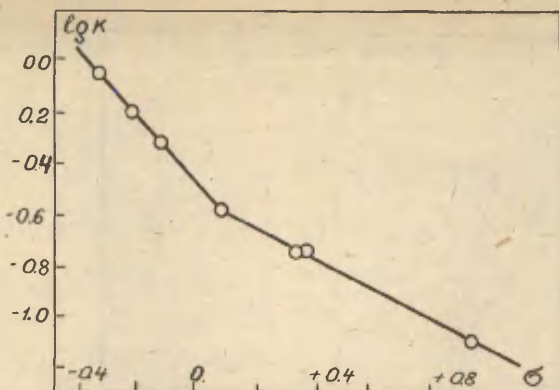


Рис.2. Зависимость $\lg k$, от σ при pH 1.15

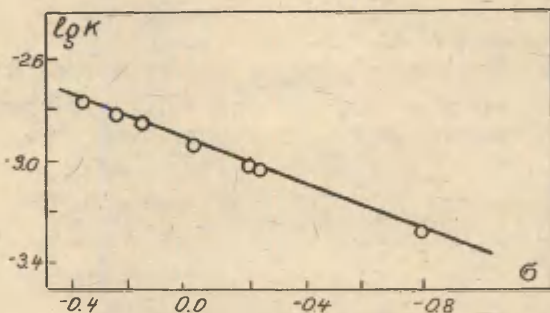


Рис.3. Зависимость $\lg k$, от σ при pH=4.01

В таблице 2 приведены корреляционные параметры для реакции гидролиза бензоилгидразонов п-замещённых бензальдегида.

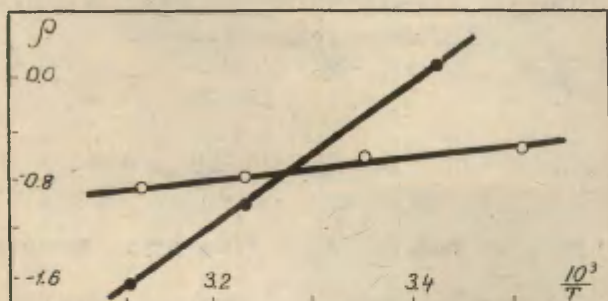
Изучение реакции гидролиза бензоилгидразона п-оксибензальдегида в окиси дейтерия дало значения изотопного эффекта растворителя 1.35 при pH(pD) 1.45 и 0.90 при pH(pD) 4.10

Таблица 2

Корреляционные параметры зависимости $\lg K/K_0 = \rho \theta$

| ρ | pH | $^{\circ}\text{C}$ | $\lg K_0$ | ρ | r | S | n |
|--------|------|--------------------|--------------------|--------------------|-------|-------|-----|
| | 1.15 | 13 | -1.132 ± 0.021 | -1.799 ± 0.004 | 0.996 | 0.12 | 4 |
| | | | -1.164 ± 0.019 | -0.471 ± 0.005 | 0.999 | 0.10 | 4 |
| | | 25 | -0.731 ± 0.007 | -1.942 ± 0.100 | 0.994 | 0.014 | 4 |
| | | | -0.728 ± 0.003 | -0.836 ± 0.040 | 0.997 | 0.015 | 4 |
| | | 40 | -0.145 ± 0.005 | -2.180 ± 0.030 | 0.998 | 0.17 | 4 |
| | | | -0.142 ± 0.020 | -0.920 ± 0.002 | 0.993 | 0.12 | 4 |
| | | 50 | -0.208 ± 0.004 | -2.427 ± 0.020 | 0.995 | 0.06 | 4 |
| | | | $+0.205 \pm 0.002$ | -0.979 ± 0.003 | 0.997 | 0.07 | 4 |
| | 4.01 | 25 | -2.841 ± 0.002 | -0.379 ± 0.030 | 0.998 | 0.02 | 7 |
| | | 40 | -2.480 ± 0.009 | -1.199 ± 0.021 | 0.994 | 0.07 | 7 |
| | | 50 | -2.328 ± 0.034 | -1.784 ± 0.091 | 0.998 | 0.04 | 7 |

На рис. 4 представлена зависимость реакционной константы от температуры при pH=1.15(2) и pH=4.01 (3)

Рис. 4. Зависимость ρ от температуры

○ - pH 1.15

● - pH 4.01

Температурная зависимость реакционной константы изучаемого процесса выражается уравнениями (2) и (3)

$$\rho = (0.378 \pm 0.052) + (-2.103 \pm 0.250)X$$

$$r=0.998 \quad S=0.19 \quad n=4 \quad (2)$$

$$\rho = (7.133 \pm 0.025) + (-24.051 \pm 0.008)X$$

$$r=0.998 \quad S=0.10 \quad n=3 \quad (3)$$

Таким образом, при $T=237^{\circ}\text{K}$ (рН 1.15) и $T=297^{\circ}\text{K}$ (рН 4.01) ρ превращается в 0, т.е. в реакционной серии существует изокINETическое соотношение с величиной $\beta=237^{\circ}\text{K}$ (рН 1.15) и 297°K (рН 4.01). К аналогичному выводу приводит и анализ зависимости $\lg K_{T_1} - \lg K_{T_2}$ (см. рис. 5)

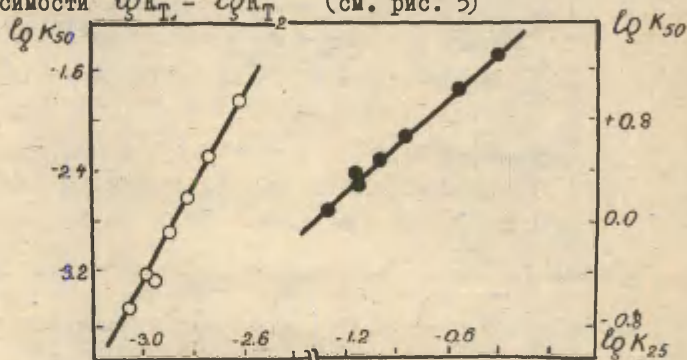


Рис. 5 Зависимость $\lg K_{25}$ от $\lg K_{50}$ реакции гидролиза бензоилгидразонов

● рН 1.15 $b=2.238 \pm 0.051$ $r=0.990$
 $S=0.20 \quad n=7$

○ рН 4.01 $b=4.652 \pm 0.198$ $r=0.999$
 $S=0.05 \quad n=7$

Значения изокINETической температуры, вычисленные по формуле

$$\beta = \frac{T_1 T_2 (b-1)}{bT_2 - T_1} \quad (5)$$

хорошо согласуются со значениями β , полученными из температурной зависимости ρ .

Л и т е р а т у р а

1. А.Б.Декельбаум, Б.В.Пассет, Реакц. спос. орг. соедин. II, № 2(40), 381 (1974).
2. А.Б.Декельбаум, Б.В.Пассет, Г.Ф.Федоров, Реакц. спос. орг. соедин. 1973, т.10, 3(37), 637.
3. К.Лейдлер, Кинетика органических реакций ИЛ., М., 1964
4. B.Anderson, W.P. Jencks
J. Am. Chem. Soc. 1960, 82, 1773.
5. UExner, *Coll. Czech. Chem. Comm.* 1964, 29, 1094.

ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ЗАМЕЩЕННЫХ ПЕРЕКИСЕЙ
БЕНЗОИЛА В ПРОПИЛЕНКАРБОНАТЕ

О.М.Полумбрик, Б.М.Ярмолюк, Л.В.Осадчая

Всесоюзный научно-исследовательский и проектно-кон-
структорский институт нефтеперерабатывающей и неф-
техимической промышленности
Киев-68, пр.Палладина, 46

Поступило 24 марта 1975 г.

Изучено полярнографическое восстановление переки-
си бензоила и ее п,п'-замещенных в пропиленкарбона-
те. Заместители слабо влияют на потенциалы полуволн
восстановления перекиси, что связано с атакой алек-
тронами связи O-O перекиси. Влияние заместителя хо-
рошо описывается модифицированным уравнением Гамме-
та-Зумана.

Перекисные соединения, в частности перекись бензои-
ла (ПБ), находят широкое применение в промышленности как
инициаторы полимеризации различных соединений ¹. Полярногра-
фия является удобным аналитическим методом определения кон-
центрации перекиси в растворе ². Однако, полярнографическое
поведение диацильных перекисей изучено слабо. М.Шульц и
К.Шварц ³ нашли, что зависимость $E_{I/2}$ восстановления для
некоторых замещенных ПБ от σ^- -констант заместителей выра-
жается двумя прямыми с различными наклонами (водно-диокси-
ановый раствор, pH = 8,2). Сделано предположение о наличии
двух параллельных механизмов восстановления диацильпереки-
сей - гомолитическом и гетеролитическом. В.Д.Безуглый и
В.И.Дмитриева ⁴ показали, что $E_{I/2}$ восстановления для пере-
киси бензоила зависит от pH среды и определили число алек-
тронов, участвующих в восстановлении, равное двум (кулоно-
метрически). В работе ⁵ показано, что ионы водорода, наобо-
рот, не принимают участия в лимитирующей стадии электрохи-

мической реакции, а с помощью осциллографической полярографии показана необратимость процесса восстановления перекисей. В качестве растворителей авторы⁵ использовали ДМФ, $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$, смесь C_6H_6 - $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (1:1). При этом на полярограммах восстановления диацилперекисей наблюдались максимумы второго рода.

Экспериментальная часть

Полярографические измерения проводили на приборе ППТ-I в термостатируемой ячейке при 25° по трехэлектродной схеме относительно насыщенного каломельного электрода. Скорость вытекания ртути из капилляра 1,16 мг/сек, период капания при разомкнутой цепи 5 сек. В качестве фона использовали 0,05 моль/л $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NClO}_4$. Используемый интервал концентраций диацилперекисей 10^{-4} - 10^{-3} моль/л. Все п,п'-замещенные ПБ синтезировали из Na_2O_2 и соответствующих бензоилхлоридов в растворе толуола согласно⁸. В качестве растворителя использовали перспективный для электрохимии пропиленкарбонат. Его дважды перегоняли в вакууме на высокоэффективной ректификационной колонке, т. кип. $102^\circ/6$ мм⁷. Снимали по 3-4 полярограммы, ошибка в определении потенциала полуволны ± 5 мВ.

Все изученные замещенные ПБ дают хорошо выраженные волны восстановления, описываемые уравнением Гейровского-Ильковича⁸. В используемом интервале концентраций перекисей высоты волн пропорциональны концентрации перекиси, что может указывать на дифференциальный характер предельного тока. Величины угловых коэффициентов наклона полярограмм в полулогарифмических координатах для всех перекисей (табл.) примерно соответствуют одноэлектронному переносу и намного превышают теоретическое значение 29 мВ⁸ для двухэлектронных обратимых процессов, что указывает, как и в случае⁵, на необратимый характер электродной реакции. В отличие от⁵ на полярограммах не наблюдалось никаких максимумов, таким образом пропиленкарбонат является удобным растворителем для полярографического определения перекисей.

Таблица

Результаты полярографического восстановления п,п'-замещенных перекисей бензоила в пропиленкарбонате

| Перекись | Угловой коэф., мв | $E_{I/2}$, в |
|----------------------------|-------------------|---------------|
| п, п'-ОСН ₃ -ПБ | 70 | 0,150 |
| п, п'-СН ₃ -ПБ | 75 | 0,150 |
| ПБ | 65 | 0,170 |
| п, п'-Сℓ-ПБ | 60 | 0,180 |
| п, п'-NO ₂ -ПБ | 60 | 0,225 |

Из таблицы следует, что заместители в перекиси слабо влияют на потенциалы восстановления. Так, при переходе от п, п'-СН₃О-ПБ к п, п'-NO₂-ПБ $E_{I/2}$ изменяется всего на 75 мв. Это связано с тем, что при восстановлении электроны атакуют перекисную связь -О-О-.

Электроноакцепторные заместители в перекиси облегчают восстановление, поскольку в потенциалопределяющей стадии происходит перенос электрона и переходное состояние более отрицательно, чем исходный реагент; таким образом, стадия восстановления перекисей на ртутном капельном электроде имеет нуклеофильный характер. Эффект заместителя в перекиси хорошо описывается корреляционным уравнением Гаммета-Зумана⁹: $E_{I/2}^x - E_{I/2}^o = \Delta E_{I/2} = \rho \sigma$, где $E_{I/2}^x$ - потенциал полуволны для замещенного соединения, $E_{I/2}^o$ - для незамещенного. В нашем случае

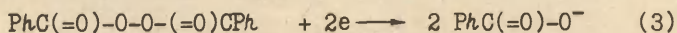
$$E_{I/2}^x - E_{I/2}^o = \Delta E_{I/2} = 0,0368 \sigma, \quad \rho = 0,9936 \quad (1)$$

$$E_{I/2}^x - E_{I/2}^o = \Delta E_{I/2} = 0,0373 \sigma^o, \quad \rho = 0,9916 \quad (2)$$

Потенциалы полярографического восстановления перекисей превосходно коррелируют как с σ -константами Гаммета (1), так и с σ^o -константами Тафта (2). Значения ρ , равные 0,0368 и 0,0373, свидетельствуют о слабом влиянии замести-

телей на распределение электронной плотности на реакционном центре перекиси. Низкое значение $\rho = -0,38$ было найдено также при изучении термического распада замещенных по кольцу перекисей бензоила в растворе диоксана при 80° в присутствии 3,4-дихлорстирола как ингибитора (константы скорости коррелируют с $\tilde{\sigma}$ -константами Гаммета)¹⁰. Пересчет в нашем случае дает $\rho = 0,6^*$.

Таким образом, на основании приведенных выше данных и учитывая определенное в ⁴ число электронов, принимающих участие в восстановлении, равное двум, схема восстановления замещенных ПБ следующая:



Отметим, что гидроперекиси восстанавливаются на ртутном капельном электроде также в двухэлектронном процессе¹².

*) В полярографии константа ρ выражается в вольтах, в физической органической химии используют безразмерные ρ , пересчет сделан для $\alpha n_\alpha = 1$ II.

Литература

1. Х.С.Багдасарьян. Теория радикальной полимеризации, "Наука", М., 1966.
2. Э.Дж.Э.Хавкинс. Органические перекиси, "Химия", М.-Л., 1964.
3. M.Schulz, K.Schwarz, Abhandl.Deut.Acad.Wiss., Berlin, kl.Chem., Geol., Biol., 1964, 119.
4. В.Д.Безуглый, В.И.Дмитриева, Ж.прикл.хим., 81, 298(1958).
5. В.Л.Антоновский, З.С.Фролова, Т.Т.Шлеина, М.М.Безлапова, ЖОХ, 39, 268 (1969).
6. А.Т.Blomquist, A.J.Busselli, J.Am.Chem.Soc., 73, 3883 (1951), И.Прайс, Э.Кребс. Синтезы орг.преп., сб.3, изд.ин.лит., 376 (1952).
7. S.Melbuhr, В.Е.Nagel, R.Gatrell in "Energy conversion", vol.10, p.29, "Pergamon Press", 1970.
8. Я.Гейровский, Я.Кута. Основы полярографии, "Мир", М., 1965.
9. P.Zuman. Substituent Effects in Organic Polarography, Plenum Press, New-York, 1967, chap.1-3.
10. C.G.Swain, W.H.Stockmayer, J.T.Clarke, J.Am.Chem.Soc., 72, 5426 (1950).
11. Ч.П.Перрин в кн."Новые проблемы физической органической химии", М., "Мир", 190 (1969).
12. Т.А.Крюкова, С.И.Синякова, Т.В.Арефьева. Полярографический анализ, Госхимиздат, М., 1959.

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ГИДРОЛИЗА БЕНЗОАТОВ.

У1. Щелочной гидролиз орто-замещенных
фенилбензоатов при различных темпера-
турах в воде.

В.М.Нуммерт, М.В.Пийрсалу

Тартуский государственный университет, лабора-
тория химической кинетики и катализа, г.Тарту,
Эст. ССР.

Поступило 11 апреля 1975 г.

Исследована кинетика щелочного гидролиза 2-NO₂-,
2-F-, 2-Cl-, 2-CH₃- и 2-N(CH₃)₂-замещен-
ных фенилбензоатов при 15, 25, 40 и 50°C в воде. Исто-
дя из констант скоростей второго порядка вычислены
параметры уравнения Аррениуса lg A и E и эффектив-
ные значения постоянных σ_o^o для указанных о-заме-
щенных фенилов.

В предыдущих работах¹⁻⁴ изучалась кинетика как щелочно-
го так и кислотного гидролиза м- и п-фенилзамещенных и ал-
килзамещенных бензоатов в случае незаряженных и заряженных
заместителей. При обработке кинетических данных, эффекты за-
местителей в алкильной части сложных эфиров обрабатывались
исходя из основных положений теории Ингольда-Тафта⁵⁻⁷, раз-
витой для объяснения влияния заместителей в алкильной части
молекул сложных эфиров. Согласно этим положениям, величина
разности $\Delta \lg k = \lg k_{OH} - \lg k_H = \lg(k_{OH}/k_H)$ (k_{OH} и k_H -
константы скорости щелочного и кислотного гидролиза, соот-
ветственно) определяется только индукционным (полярным) влия-

нием заместителя. На основании кинетических данных щелочного и кислотного гидролиза бензоатов с переменным заместителем в алкильной части эфира RCOOX , было найдено, что единому фактору индукционной проводимости ($Z_C^* = 0,384$) подчиняются как насыщенные углеводородные так и электроотрицательные заместители, а также замещенные фенилы и заряженные заместители, если в случае последних предварительно учтена электростатическая поправка⁴. Имея в виду результаты, полученные в случае алкилзамещенных и м- и п-фенилзамещенных бензоатов, представляет интерес исследовать также влияние о-заместителей в фенилбензоатах. Следует лишний раз напомнить, что попытка рассмотреть о-замещенные производные бензола по аналогии с алифатическими соединениями была сделана Тафтом^{6,7} уже более двадцати лет тому назад. С использованием данных о скоростях щелочного и кислотного гидролиза о-замещенных бензоатов, им были вычислены полярные константы σ_o^* для о-заместителей, характеризующие их суммарное полярное влияние. Однако, несмотря на многочисленные работы в этой области, вопрос об эффектах о-заместителей до настоящего времени остается актуальным, поскольку постоянные для о-заместителей, определенные из различных реакционных серий, в значительной мере отличаются друг от друга. Это вполне понятно, если учитывать, что величины σ_o^* вычисленные обычным путем ($\sigma_o^* = (\lg k_{\text{орто}} - \lg k_o) / \rho_{\text{м,п}}$), исходя из данных одной и той же реакционной серии, для которой можно предполагать отсутствие влияния стерического фактора и образования Н-связи, в значительной мере различаются, в зависимости от температуры или состава растворителя⁸⁻¹⁰. Следовательно, если принять $\rho_{\text{м,п}} = \rho_o$, то $\sigma_o^* \neq \text{const}$. Принимая $\sigma_o^* = \text{const}$, получается, что $\rho_{\text{м,п}} \neq \rho_o$. Кроме того возникает вопрос о том, отражает ли разность $\lg k_{\text{орто}} - \lg k_o$ (при условии отсутствия влияния стерического фактора и внутримолекулярной Н-связи) только полярное влияние орто-заместителя, или в ней присутствует еще какой-то фактор "орто-эффекта", например, в виде специфической сольватации о-замещенных производных. Ценную информацию об

этом можно получить путем совместного анализа данных для о-, м- и п-замещенных фенильных и алифатических заместителей.

В настоящей работе изучена кинетика щелочного гидролиза о-замещенных фенилбензоатов при различных температурах в воде. Результаты для кислотного гидролиза будут опубликованы особо.

Экспериментальная часть.

Изучена кинетика щелочного гидролиза в воде о-замещенных фенилбензоатов $C_6H_4COOC_6H_4-X$, где $X = 2-NO_2$, $2-F, 2-Cl$, $2-CH_3$, $2-N(CH_3)_2$.

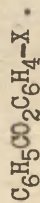
$2-NO_2$ -фенилбензоат был получен исходя из $2-NO_2$ -фенола и хлористого бензоила в водном растворе щелочи по методике Шоттена-Баумана. Выделившийся твердый продукт отфильтровывали и перекристаллизовывали из смеси этилового спирта и воды (2:1). Т.пл. $55^\circ C$ ($55-59^{I1, I2}$). Найдено %: C 64,18, 64,06; H 3,65, 3,60; O 26,88, 26,91; N 5,16, 5,24. Вычислено %: C 64,30; H 3,74; O 26,35; N 5,76.

$2-F$ -фенилбензоат был синтезирован исходя из $2-F$ -фенола и хлористого бензоила по аналогии с синтезом $2-NO_2$ -фенилбензоата. Полученные кристаллы неоднократно перекристаллизовывали из смеси этилового спирта и воды (2:1) до постоянной температуры плавления. Т.пл. $67^\circ C$. Найдено %: C 71,63, 72,01; H 4,16, 4,27; O 18,36, 18,57. Вычислено %: C 72,21; H 4,20; O 14,80. По нашим данным $2-F$ -фенилбензоат в литературе не описан.

$2-Cl$ -фенилбензоат синтезировался по методике Шоттена-Баумана исходя из $2-Cl$ -фенола и хлористого бензоила в водном растворе щелочи. Жидкий $2-Cl$ -фенилбензоат извлекался диэтиловым эфиром. Эфирный раствор высушивали над безводным сульфатом натрия. После отгонки эфира $2-Cl$ -фенилбензоат перегоняли в вакууме, отбирал фракцию в интервале $166-167^\circ C$ 5 мм рт.ст.; $d_{40}^{19,5}$ 1,2466, $n_D^{19,5}$ 1,5832. (Т.к. 155-157 $^\circ C/3$ мм рт.ст.^{I3}). Найдено %: C 66,66, 66,01; H 3,77, 3,87;

Таблица I

Пределы варьирования концентрации щелочи (M) при измерении констант скорости щелочного гидролиза о-замещенных фенилбозоатов



| Заместитель X | 15°C | 25°C | 40°C | 50°C |
|------------------------------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| 2-NO ₂ | 0,0047-0,0094 | 0,0024-0,0075 | 0,0024-0,0071 | 0,0024-0,0071 |
| 2-F | 0,0094-0,047 | 0,0024-0,0094 | 0,0024-0,0071 | 0,0024-0,0071 |
| 2-Cl | 0,0094-0,047 | 0,047 -0,094 | 0,0047-0,0094 | 0,0023-0,0094 |
| 2-CH ₃ | 0,024 -0,071 | 0,0094-0,047 | 0,012 -0,047 | 0,0094-0,047 |
| 2-N(CH ₃) ₂ | 0,047 -0,094 | 0,024 -0,075 | 0,012 -0,094 | 0,0094-0,075 |

0 14,88, 14,48. Вычислено %: С 67,1; Н 3,90; О 13,75.

2-CH₃-фенилбензоат был получен исходя из 2-CH₃-фенола и хлористого бензоила по аналогии с синтезом 2-Cl-фенилбензоата. 2-CH₃-фенилбензоат перегонялся в вакууме отбирая фракцию, кипящую в пределах 91-92°C/0,08 мм рт.ст.; $d_4^{19,5}$ 1,1144, n_D^{19} 1,5695 (Т.к. 303-307°C). Найдено %: С 78,64, 80,03; Н 5,84, 5,66; О 15,06, 15,58. Вычислено %: С 79,2; Н 5,70; О 15,09.

2-N(CH₃)₂-фенилбензоат синтезировался исходя из 2-N(CH₃)₂-фенола и хлористого бензоила по аналогии с синтезом 2-NO₂-фенилбензоата и перекристаллизовывали из смеси этилового спирта и воды (2:1); т.пл. 54°C (54-55°C). Найдено %: С 73,86, 75,79; Н 6,14, 6,34; О 13,77, 13,69; Н 5,47, 5,76. Вычислено %: С 74,66, Н 6,24; О 13,3; Н 5,80.

Повышенное содержание кислорода для 2-F- и 2-Cl-фенилбензоата, повидимому, обусловлено влагой.

Кинетические измерения проводились на спектрофотометре СФ-4А, снабженным ФЭУ и самописцем типа ЛР, по методике, описанной ранее¹. Измерения проводились в псевдомомолекулярных условиях при большом (не менее 20-кратного) избытке щелочи при 15, 25, 40 и 50°C в воде и разных концентрациях NaOH (см. табл. I). Условия спектрофотометрических измерений указаны в таблице 2.

Таблица 2

Рабочая длина волны λ , исходное значение молярного коэффициента погашения ϵ_0 (25°C) и максимальное изменение молярного коэффициента погашения в ходе реакции $\Delta\epsilon$

| Заместитель X в C ₆ H ₅ CO ₂ -C ₆ H ₄ -X | λ (нм) | ϵ_0 | $\Delta\epsilon$ |
|--|----------------|--------------|------------------|
| 2-NO ₂ | 420 | 0 | 7690 |
| 2-F | 280 | 1290 | 1430 |
| 2-Cl | 296 | 0 | 3510 |
| 2-N(CH ₃) ₂ | 240 | 6880 | 5170 |
| | 285 | 1660 | 2390 |
| 2-CH ₃ | 290 | 1630 | 3600 |

Таблица 3
Константы скорости ($M^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$) для щелочного гидролиза
о-замещенных фенилбензоатов

| Заместитель X в $C_6H_5C_6H_4-X$ | 15°C | 25°C | 40°C | 50°C |
|-------------------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| 2-NO ₂ | 1,480 \pm 0,036 | 2,279 \pm 0,167 | 4,692 \pm 0,160 | 6,841 \pm 0,057 |
| 2-F | 0,429 \pm 0,007 | 0,905 \pm 0,020 | 1,835 \pm 0,143 | 3,442 \pm 0,021 |
| 2-Cl | 0,415 \pm 0,022 | 0,811 \pm 0,081 | 1,484 \pm 0,026 | 2,533 \pm 0,136 |
| 2-CH ₃ | 0,069 \pm 0,002 | 0,170 \pm 0,002 | 0,335 \pm 0,005 | 0,540 \pm 0,001 |
| 2-N(CH ₃) ₂ | 0,091 \pm 0,009 | 0,184 \pm 0,003 | 0,382 \pm 0,013 | 0,606 \pm 0,035 |

Значения констант скорости второго порядка k прирав-
нивались наклонам соответствующих регрессионных прямых для
зависимостей констант скорости псевдомолекулярной реак-
ции от концентрации щелочи. Эти прямые не проходили строго
через начало координат. Наблюдаемые отрезки ординаты были
в большинстве случаев отрицательными и их существование мо-
жет быть связано с систематической погрешностью в concentra-
ции NaOH для каждой данной серии опытов. Поэтому не счита-
лась оправданной регрессионная обработка данных с принуди-
тельным приравниванием нулю отрезка ординаты, то есть, ис-
ходя из уравнения пропорциональности. Вычисленные таким об-
разом значения константы скорости второго порядка для щелоч-
ного гидролиза о-замещенных фенилбензоатов приведены в таб-
лице 3. В таблице 4 даны величины соответствующих актива-
ционных параметров E и $\lg A$.

На рис. I приведена зависимость в координатах $\lg k$ от I/T

Таблица 4

Активационные параметры E и $\lg A$ для щелочного гид-
ролиза 2-замещенных фенилбензоатов в воде.

| Заместитель X в $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-X}$ | E ккал/моль | $\lg A$ | r | s |
|---|------------------|-----------------|-------|-------|
| 2- NO_2 | $8,33 \pm 0,20$ | $6,48 \pm 0,14$ | 0,999 | 0,012 |
| 2-F | $10,80 \pm 0,61$ | $7,83 \pm 0,44$ | 0,997 | 0,038 |
| 2-Cl | $9,36 \pm 0,58$ | $6,73 \pm 0,42$ | 0,996 | 0,036 |
| 2- CH_3 | $10,64 \pm 0,12$ | $6,95 \pm 0,74$ | 0,990 | 0,065 |
| 2- $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ | $10,22 \pm 0,12$ | $6,70 \pm 0,07$ | 0,999 | 0,008 |

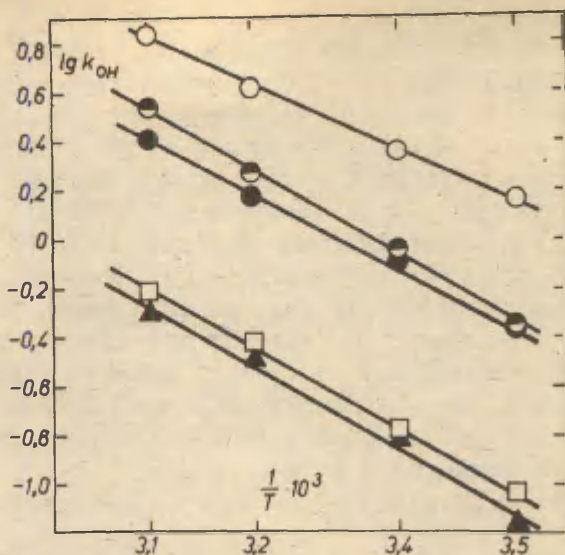


Рис. 1. Зависимости $\lg k$ от $1/T$ для щелочного гидролиза о-замещенных фенилбензоатов

○ - $2-\text{NO}_2$, ◐ - $2-\text{F}$, ● - $2-\text{Cl}$,
 □ - $2-\text{N}(\text{CH}_3)_2$, ▲ - $2-\text{CH}_3$.

Обсуждение результатов

На рис.2 приведена зависимость $\lg k$ щелочного гидролиза замещенных фенилбензоатов от $\lg k$ щелочного гидролиза замещенных фенилтозилатов при 50°C .

Видно, что точки для м- и п-замещенных производных укладываются на одну, а точки для о-замещенных производных - на другую отдельную прямую. При этом нельзя не отметить, что для о-замещенных производных указанная линейность соблюдает-

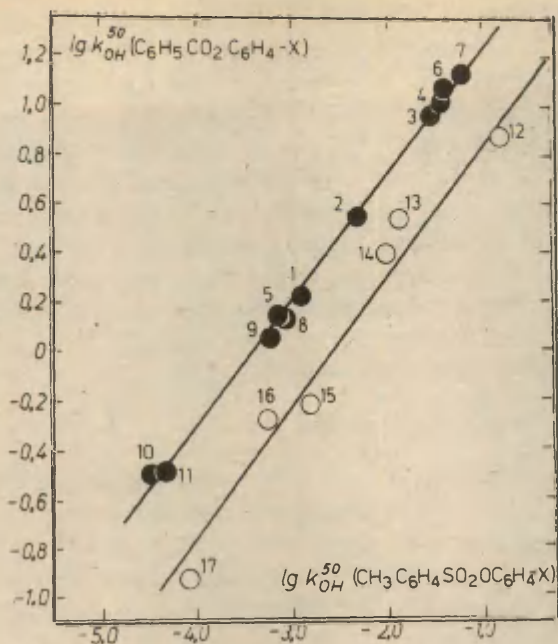


Рис.2. Зависимость $\lg k$ щелочного гидролиза фенилбензоатов от $\lg k$ щелочного гидролиза фенилтозилатов при 50°C .

● — м- и п-замещенные производные,

○ — о-замещенные производные.

1. H, 2. 3-Cl, 3. 3-NO₂, 4. 4-NO₂, 5. 3-NH₂,
 6. 4-N(CH₃)₃⁺, 7. 3-N(CH₃)₃⁺, 8. 4-CO₂⁻, 9. 3-CO₂⁻,
 10. 3-O⁻, 11. 4-O⁻, 12. 2-NO₂, 13. 2-F, 14. 2-Cl,
 15. 2-N(CH₃)₂, 16. 2-CH₃, 17. 2-CO₂⁻.

Величины k для тозилатов взяты из работ^{8,15-20}, м- и п-замещенных фенилбензоатов из работ^{1,21}, а для 2-CO₂⁻-фенилбензоата из работы²². В случае заряженных заместителей использовались значения k_o , полученные путем экстраполяции величин k к чистой воде.

ся значительно хуже ($r = 0,966$), чем в случае м- и п-замещенных производных ($r = 0,997$). Следовательно, зависимость реакционной способности от строения, свойственная для о-замещенных производных, отличается от таковой для м- и п-замещенных производных. Для м- и п-замещенных фенилбензоатов влияние стерического фактора можно считать постоянным^{3,4} и между $\lg k_{\text{OH}}$ и σ^o имеет место линейная зависимость. Однако, в случае о-замещенных производных вполне правдоподобен переменный стерический эффект.

В целях сравнения представляет интерес вычислить постоянные σ^o исходя из данных щелочного гидролиза замещенных фенилбензоатов. Величины σ^o (см. табл.5) были найдены обычным путем из соотношения

$$\sigma^o = \frac{\lg k_{\text{OH}} - \lg k_{\text{OH}}^o}{\rho_{\text{м,п}}}$$

где k_{OH} — константа скорости щелочного гидролиза о-замещенного фенилбензоата, k_{OH}^o — константа скорости щелочного гидролиза незамещенного фенилбензоата (0,236 при 15°C и 1,72 при 50°C¹), $\rho_{\text{м,п}}$ — наклон зависимости $\lg k$ щелочного гидролиза м- и п-замещенных фенилбензоатов от σ^o (0,947 при 15°C, 0,856 при 50°C¹).

Таблица 5

Величины σ^o , найденные исходя из $\lg k$ щелочного гидролиза замещенных фенилбензоатов и фенилтозилатов.

| Заместитель X в $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-X}$ | Фенилбензоаты | | Фенилтозилаты ^{8,16,22*} |
|---|---------------|--------|-----------------------------------|
| | 15°C | 50°C | 50°C |
| 2-NO ₂ | 0,823 | 0,703 | 1,248 |
| 2-F | 0,256 | 0,358 | 0,597 |
| 2-Cl | 0,242 | 0,192 | 0,541 |
| 2-CH ₃ | -0,580 | -0,589 | -0,194 |
| 2-N(CH ₃) ₂ | -0,455 | -0,532 | 0,072 |
| 2-CO ₂ ⁻ | | -1,39 | -0,69 |

* Более подробные данные о щелочном гидролизе 2-CO₂⁻-фенилбензоата будут опубликованы особо.

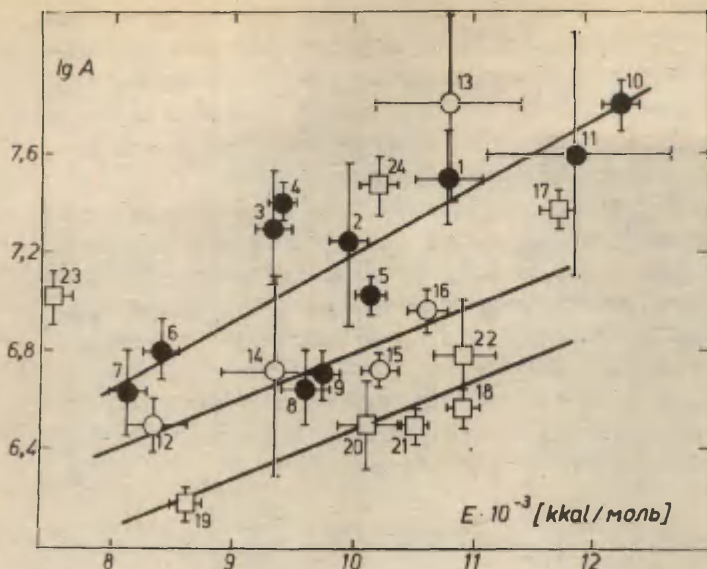


Рис. 3. Зависимость $\lg A$ от энергии активации E для щелочного гидролиза бензоатов.

- - м- и п-замещенные фенилбензоаты,
- - о-замещенные фенилбензоаты,
- - алкилзамещенные бензоаты.

21. H, 2. 3-Cl, 3. 3-NO₂, 4. 4-NO₂, 5. 3-NH₂,
 6. 4-N(CH₃)₃⁺, 7. 3-N(CH₃)₃⁺, 8. 4-CO₂⁻, 9. 3-CO₂⁻,
 10. 3-O⁻, 11. 4-O⁻, 12. 2-NO₂, 13. 2-F, 14. 2-Cl,
 15. 2-N(CH₃)₂, 16. 2-CH₃, 17. CH₃, 18. C₂H₅,
 19. CH₂Cl, 20. CH₂CH₂Cl, 21. CH₂CH₂OCH₃, 22. CH₂Ph,
 23. CH₂N(CH₃)₃⁺, 24. (CH₂)₂N(CH₃)₃⁺.

Величины E и $\lg A$ кроме о-замещенных фенилбензоатов
 взяты из работ^{1,2,21}. Для заряженных заместителей
 использовались величины E и $\lg A$, найденных из k_0
 для чистой воды.

В целях сравнения, в таблице 5 приведены также величины σ° , вычисленные исходя из скоростей щелочного гидролиза замещенных фенилтозилатов. Видно, что эти величины смещены на 0,4–0,5 единиц σ° -шкалы, по сравнению со значениями, найденными исходя из констант скоростей щелочного гидролиза замещенных фенилбензоатов.

На рис. 3 приведена зависимость $\lg A$ от энергии активации E для щелочного гидролиза замещенных бензоатов. Видно, что точки для о-замещенных фенилбензоатов (исключая 2-F – производное) группируются на отдельную прямую, расположенную между прямыми для м- и п-замещенных фенилбензоатов и алкилзамещенных бензоатов.

Более детальное обсуждение полученных данных целесообразно производить с учетом результатов также кислотного гидролиза о-замещенных фенилбензоатов.

Л и т е р а т у р а.

- I. Т.О.Пюсса, В.М.Нуммерт (Маремьяэ), В.А.Пальм, Реакц. способн. орган. соедин., 9, 697 (1972).
2. Т.О.Пюсса, В.М.Нуммерт (Маремьяэ), В.А.Пальм, Реакц. способн. орган. соедин., 9, 871 (1972).
3. Т.О.Пюсса, В.А.Пальм, Реакц. способн. орган. соедин., 9, 1209 (1972).
4. В.А.Пальм, Т.О.Пюсса, В.М.Нуммерт, И.В.Тальвик, Реакц. способн. орган. соедин., 10, 243 (1973).
5. С.К. Ingold, J. Chem. Soc., 1930, 1032.
6. R.W., jr., Taft, J. Amer. Chem. Soc., 74, 3120 (1952).
7. R.W., jr., Taft, J. Amer. Chem. Soc., 75, 4231 (1953).
8. В.М. Маремьяэ, Ю.Б. Асенбуш, Реакц. способн. орган. соедин., 2(1), 83 (1965).
9. В.М. Маремьяэ, В.А. Пальм, Реакц. способн. орган. соедин., 2(3) А, 192 (1965).
10. В.М. Маремьяэ, В.А. Пальм, Реакц. способн. орган. соедин., 2(3) Б, 209 (1965).
- II. H. Hübner, Ann., 210, 386 (1881).

12. G. Neumann, Ber., 18, 3320 (1885).
13. Словарь орган.соедин., Изд. И.Л., М., 1949
14. H. Zinner, H. Hübsch, D. Burmeister, Chem. Ber. 90, 2246 (1957)
15. В.М.Маремяэ, В.А.Пальм, Реакц.способн.орган.соедин., I, (2), 85 (1964).
16. В.М.Маремяэ, Т.О.Пюсса, Реакц.способн.орган.соедин., 4(3), 732 (1969).
17. В.М.Маремяэ, Т.О.Пюсса, В.А.Пальм, Реакц.способн.орган.соедин., 8, 127 (1971).
18. В.М.Маремяэ, В.А.Пальм, Реакц.способн.орган.соедин., 8, 579 (1971).
19. В.М.Нуммерт (Маремяэ), М.К.Уудам, Реакц.способн.орган.соедин., 10, 863 (1973).
20. В.М.Нуммерт, В.А.Пальм, Реакц.способн.орган.соедин., II, 579 (1975).
21. В.М.Нуммерт, И.Г.Алакиви, Реакц.способн.орган.соедин., II, 609 (1975).
22. В.М.Нуммерт, Реакц.способн.орган.соедин., II, 617 (1975).

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ГИДРОЛИЗА БЕНЗОАТОВ
УП. Щелочной гидролиз o - CO_2 -фенилбен-
зоата при различных температурах в воде

В.М.Нуммерт, И.Г.Алакиви

Тартуский государственный университет, лаборато-
рия химической кинетики и катализа, г.Тарту, ЭССР

Поступило 18 апреля 1975 г.

Исследована кинетика щелочного гидролиза o - CO_2 -фенилбензоата в зависимости от концен-
трации нейтрального электролита (NaCl) при
15,25,40,50 и 85 $^{\circ}\text{C}$ в воде. Найдено, что ве-
личина максимального солевого эффекта

$\Delta \lg k_{\infty} = \lg k_{\infty} - \lg k_0$ в значительной ме-
ре зависит от температуры (экстраполированное
значение изопараметрической температуры рав-
но -23 $^{\circ}\text{C}$). Приведены значения констант ско-
рости k_0 , экстраполированных к нулевой кон-
центрации электролита, а также приблизитель-
ные величины k_{∞} , характерных для больших
концентраций электролита. Исходя из констант
скоростей второго порядка k_0 и k_{∞} вычис-
лены параметры уравнения Аррениуса $\lg A$ и
 E и соответствующие эффективные значения по-
стоянных σ_0^0 и $(\sigma_0^0)_{\infty}$ для o - CO_2 -фенила.

В предыдущих работах изучалась кинетика как щелочного гидролиза о-замещенных фенолбензоатов с незаряженным заместителем, так и щелочного и кислотного гидролиза м- и п-замещенных фенолбензоатов, а также замещенных алкилбензоатов, как с незаряженными, так и с заряженными заместителями¹⁻⁶. В случае субстратов с заряженным заместителем исследовалось влияние добавок нейтрального электролита. В большинстве исследованных случаев было установлено, что при больших концентрациях электролита константа скорости достигает некоторого предельного значения k_{∞} . Однако в некоторых случаях какой-либо зависимости константы скорости от добавок нейтрального электролита обнаружить не удалось. Такие факты говорят о том, что для описания влияния добавок нейтрального электролита на кинетику межмолекулярных реакций с участием субстратов с заряженным заместителем, теория Бренстеда-Дебая-Гюккеля неприменима даже для качественной интерпретации всех наблюдаемых солевых эффектов (или их отсутствия).

Сопоставление данных о влиянии концентрации нейтрального электролита на кинетику щелочного гидролиза замещенных фенолбензоатов и фенолтозилатов позволило установить наличие линейных зависимостей между характерными величинами солевого эффекта $\lg k_0$, $\lg k_{\infty}$ и $\Delta \lg k_{\infty}$ ⁷. В этих корреляциях рассматривались также величины $\lg k_0$, $\lg k_{\infty}$ и $\Delta \lg k_{\infty}$ для щелочного гидролиза о-СO₂⁻фенолтозилата при 50°C. В настоящей работе приводятся данные о влиянии добавок нейтрального электролита на кинетику щелочного гидролиза о-СO₂⁻фенолтозилата в широком интервале температур (15, 25, 40, 50 и 85°C) в воде.

о-СOОН-фенолбензоат был получен исходя из салициловой кислоты и хлористого бензоила в растворе пиридина по аналогии с синтезом п- и м-СOОН-фенолбензоатов⁸. Выделившийся твердый продукт отфильтровали и перекристаллизовали из бензола: т.пл. 123-124°C. Найдено %: С 68,01, 68,32; Н 4,19, 4,14; О 26,28, 26,22. Вычислено %: С 69,42; Н 4,16; О 26,42.

Кинетические измерения проводились на спектрофотометре СФ-4А, снабженном ФЭУ и самописцем типа LP, по методике

описанной ранее². Измерения осуществлялись в псевдомономолекулярных условиях при большом (не менее 20-кратного) избытке щелочи. Пределы варьирования концентрации NaOH и нейтрального электролита приведены в таблице I. Там же указаны условия спектрофотометрических измерений.

Таблица I

Условия кинетических измерений. Интервал концентрации NaOH и NaCl, рабочая длина волны λ , исходное значение молярного коэффициента ϵ_0 (при 25°C) и изменение молярного коэффициента погашения в ходе реакции $\Delta\epsilon$.

| Температура °C | Интервал концентрации, M | |
|------------------|----------------------------|-------------------|
| | $10 \cdot c_{\text{NaOH}}$ | c_{NaCl} |
| 15,0 | 0,244–1,234 | 0,08–5,29 |
| 25,0 | 0,123–0,864 | 0,08–5,30 |
| 40,0 | 0,123–0,495 | 0,08–5,32 |
| 50,0 | 0,123–0,495 | 0,113–5,30 |
| 85,0 | 0,0247–0,370 | 0,046–5,29 |
| λ (нм) | 295 | |
| ϵ_0 | 448* | |
| $\Delta\epsilon$ | 3120* | |

* концентрация бензоата $c_{\text{бенз.}} = 1,922 \cdot 10^{-4}$ M
 концентрация NaOH $c_{\text{NaOH}} = 4,959 \cdot 10^{-3}$ M

Константы скорости второго порядка вычислялись путем деления констант скорости псевдомономолекулярной реакции на концентрацию щелочи.

На рис. I приведена зависимость $\lg k$ от $\sqrt{\mu}$ для о-СО₂-фенилбензоата при различных температурах*.

* Использование $\sqrt{\mu}$ в качестве абсциссы носит чисто условный характер и мы не придаем выбору именно этой координаты какого-либо физического содержания.

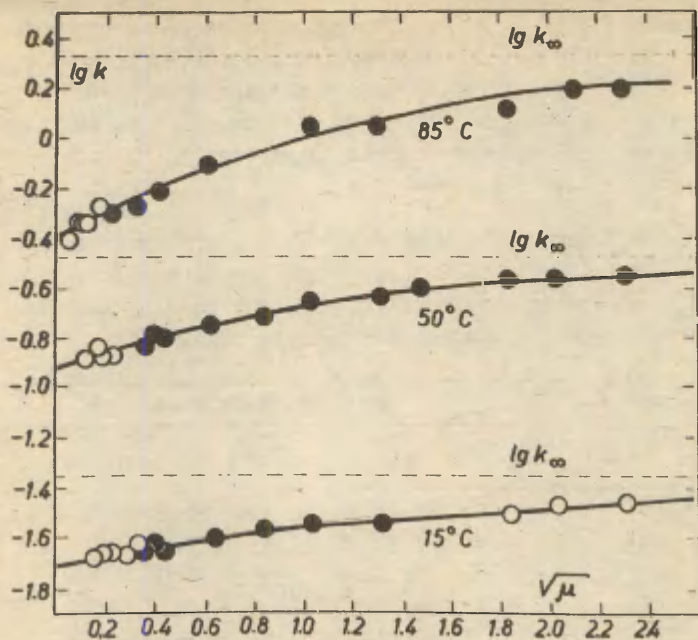


Рис. I. Зависимость $\lg k$ от $\sqrt{\mu}$ для щелочного гидролиза *o*-CO₂⁻фенилбензоата.

- — без добавки NaCl
● — с добавкой NaCl.

Таблица 2

Величины k_0 , k_{∞} ($M^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$), $\Delta \lg k_{\infty}$, φ , ρ и $\lg A$.

| Температура °C | $10 \cdot k_{\infty}^{\text{эк}}$ | $10 \cdot k_{\infty}$ ($\sqrt{\mu} = 2,3$) | $10 \cdot k_{\infty}$ | $\Delta \lg k_{\infty}$ ($\sqrt{\mu} = 2,3$) | $\Delta \lg k_{\infty}$ | ρ и |
|---|-----------------------------------|---|-----------------------|---|-------------------------|-------------------|
| 15,0 | $0,20 \pm 0,01$ | 0,355 | 0,45 | 0,25 | 0,35 | $0,128 \pm 0,063$ |
| 25,0 | $0,30 \pm 0,02$ | 0,71 | 0,84 | 0,37 | 0,45 | $0,368 \pm 0,092$ |
| 40,0 | $0,66 \pm 0,05$ | 1,78 | 2,10 | 0,43 | 0,50 | $0,405 \pm 0,098$ |
| 50,0 | $1,23 \pm 0,10$ | 2,8 | 3,35 | 0,36 | 0,435 | $0,239 \pm 0,070$ |
| 85,0 | $4,16 \pm 0,40$ | 16,6 | 21,0 | 0,61 | 0,71 | $0,478 \pm 0,112$ |
| $E_0 = 9070 \pm 380$; $\lg A_0 = 5,17 \pm 0,27$ | | | | | | |
| $E_{\text{ср}} = 11250 \pm 220$; $\lg A_{\text{ср}} = 7,17 \pm 0,15$ | | | | | | |

* Величины k_0 и ρ найдены исходя из зависимости $\lg k$ от $\sqrt{\mu}$.
Использовались значения k в интервале ионной силы $0 < \sqrt{\mu} < 0,5$.
 ρ — наклон указанной зависимости.

В таблице 2 приведены величины k_0 , полученные путем экстраполяции k в координатах $\lg k$ от $\sqrt{\mu}$ к нулевой концентрации электролита ($\sqrt{\mu} = 0$); величины k_∞ при $\sqrt{\mu} = 2,3$ и приблизительные значения k_∞ при больших концентрациях электролита. Там же приведены величины максимального солевого эффекта $\Delta \lg k_\infty = \lg k_\infty - \lg k_0$ и $\Delta \lg k_\infty$ при $\sqrt{\mu} = 2,3$, а также значения наклона ρ зависимости $\lg k$ от $\sqrt{\mu}$ и активационные параметры E_0 , E_∞ , $\lg A_0$ и $\lg A_\infty$.

Даже при максимальных достижимых значениях μ ($\sqrt{\mu} = 2,4$) величины k не достигают постоянного предельного значения. Поэтому значение предельной величины k_∞ оценивалось исходя из приближенной оценки асимтоты наблюдаемых зависимостей $\lg k$ от $\sqrt{\mu}$. Бросается в глаза факт (см. табл.2), что как оцененные таким образом величины максимального солевого эффекта, так и наблюдаемые величины $\Delta \lg k_\infty$ ($\sqrt{\mu} = 2,3$) сильно зависят от температуры. Из зависимостей $\lg k_0$ и $\lg k_\infty$ от $1/T$ (рис.2) и $\Delta \lg k_\infty$ от $1/T$ (рис.3) следует, что при -23°C величина $\Delta \lg k_\infty$ становится равной нулю и $\lg k_0 = \lg k_\infty$. Таким образом, температура -23°C является изокинетической температурой солевого эффекта для щелочного гидролиза $o\text{-CO}_2^-$ -фенилбензоата, измеряемой в присутствии щелочи NaOH и нейтрального электролита NaCl . При этой температуре солевой эффект должен исчезнуть и скорость реакции не должна зависеть от концентрации добавляемого электролита NaCl . Хотя указанная изокинетическая точка экспериментально не достижима (замерзание воды), она представляется вполне реальной, поскольку диапазон значений $1/T$, на который ведется экстраполяция, меньше базисного диапазона, основанного на экспериментальных точках (см. рис.2). Следует отметить, что изопараметрические точки для солевого эффекта были найдены также в одной из наших предыдущих работ⁷, при сопоставлении величин $\lg k_\infty$ и $\lg k_0$, а также $\Delta \lg k_\infty$ и $\lg k_0$ щелочного гидролиза замещенных фенилтозилатов с разными заряженными заместителями. Из линейных зависимостей $\lg k_\infty$ от $\lg k_0$ и $\Delta \lg k_\infty$ от $\lg k_0$ сле-

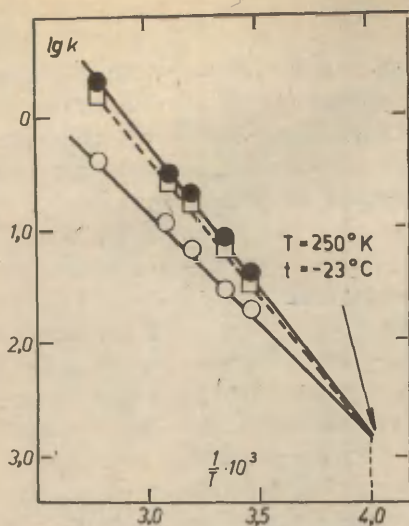


Рис. 2. Зависимость $\lg k$ от $1/T$ для щелочного гидролиза $o\text{-CO}_2\text{-фенилбензоата}$.
 ○ - значения k_0
 ● - значения k_∞
 □ - значения k_∞
 ($\sqrt{\mu} = 2,3$).

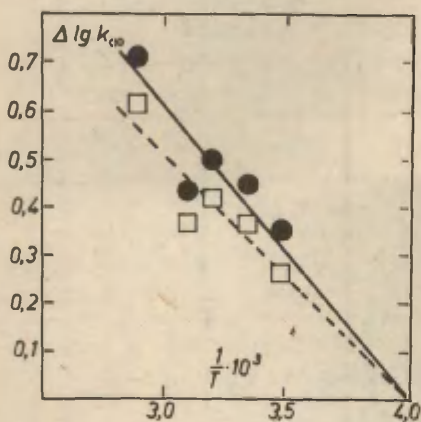


Рис. 3. Зависимость $\Delta \lg k_\infty$ от $1/T$.
 ● - значения $\lg k_\infty$
 □ - значения $\lg k_\infty$
 ($\sqrt{\mu} = 2,3$).

довало, что существует изопараметрическая точка, определяемая условием $\lg k_o = \lg k_{\infty}$ и $\Delta \lg k_{\infty} = 0$. Именно в такую изопараметрическую точку попали значения констант скорости для 4-SO_3^- и 2-SO_3^- -замещенных производных в случае щелочного гидролиза фенилбензоатов и для 3-CO_2^- и 4-CO_2^- -замещенных производных в случае щелочного гидролиза фенилбензоатов, для которых солевого эффекта не было обнаружено.

Таким образом, к наблюдаемой ранее изопараметричности солевого эффекта по заместителю теперь добавляется изопараметрическая зависимость по температуре.

На рис.4 приведена зависимость $\lg A$ от E для щелочного гидролиза бензоатов. Видно, что в случае $\lg A_{\infty}$ и E_{∞} точка для 2-CO_2^- -фенила точно попадает на прямую для o -замещенных фенилов с незаряженными заместителями. Если использовать величины $\lg A_o$ и E_o , вычисленные исходя из величин k_o , то точка для $o\text{-CO}_2^-$ -фенила сильно отклоняется от указанной прямой для o -замещенных фенилов в сторону более низких значений $\lg A$ и E .

В таблице 3 приведены значения постоянных δ_o^o и $(\delta_o^o)_{\infty}$ для $o\text{-CO}_2^-$ -фенила, вычисленные исходя из соответствующих констант скоростей k_o и k_{∞} при 15,25,50 и 85°C.

Таблица 3

Величины δ_o^o и $(\delta_o^o)_{\infty}$ для 2-CO_2^- -фенила, найденные исходя из $\lg k$ щелочного гидролиза бензоатов и тозилатов.

| Температура °C | фенилбензоаты | | фенилтозилаты ^{9,10} | | |
|----------------|---------------|-------------------------|-------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| | δ_o^o | $(\delta_o^o)_{\infty}$ | δ_o^o | $(\delta_o^o)_{\infty} (I)$ | $(\delta_o^o)_{\infty} (2)$ |
| 15,0 | -1,18 | -0,78 | - | - | - |
| 25,0 | -1,25 | -0,76 | - | - | - |
| 50,0 | -1,34 | -0,84 | -0,69 | -0,35 | -0,135 |
| 85,0 | -1,63* | -0,70* | -0,90 | -0,50 | -0,22 |

* Использовались значения $\lg k_{OH}^o = 0,85$ и $\gamma_{M,P} = 0,76$, найденные исходя из зависимостей $\lg k_{OH}^o$ и $\gamma_{M,P}$ от I/T .

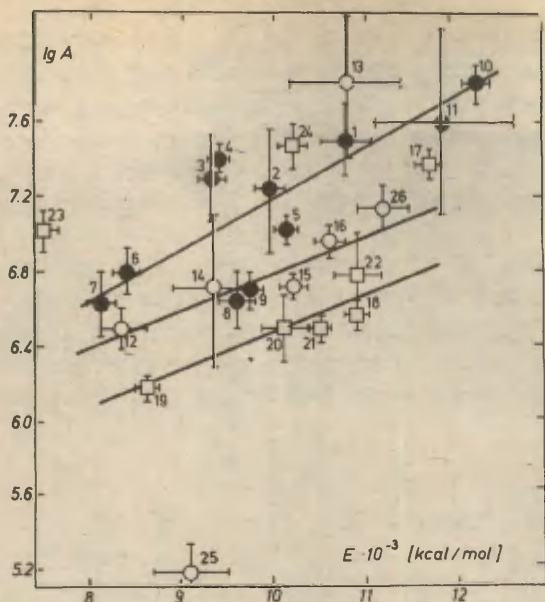


Рис.4. Зависимость $\lg A$ от энергии активации E для щелочного гидролиза бензоатов.

● — м- и п-замещенные фенилбензоаты,

○ — о-замещенные фенилбензоаты,

□ — алкилзамещенные бензоаты.

1. H, 2. 3-Cl, 3. 3-NO₂, 4. 4-NC₂, 5. 3-NH₂,
 6. 4-N(CH₃)₃⁺, 7. 3-N(CH₃)₃⁺, 8. 4-CO₂⁻, 9. 3-CO₂⁻,
 10. 3-O⁻, 11. 4-O⁻, 12. 2-NO₂, 13. 2-F, 14. 2-Cl,
 15. 2-N(CH₃)₂, 16. 2-CH₃, 17. CH₃, 18. C₂H₅, 19. CH₂Cl,
 20. CH₂CH₂Cl, 21. CH₂CH₂OCH₃, 22. CH₂Ph, 23. CH₂N(CH₃)₃⁺,
 24. (CH₂)₂N(CH₃)₃⁺, 25. 2-CO₂ (E_0 , $\lg A_0$), 26. 2-CO₂
 (E_∞ , $\lg A_\infty$).

Величины E и $\lg A$ других бензоатов взяты из работ^{2, 3, 6}. Для м- и п-фенилзамещенных и алифатических бензоатов с заряженным заместителем использовались E_0 и $\lg A_0$.

При вычислении постоянных k_0^0 и $(k_0^0)_\infty$ использовались величины k_{OH}^0 (константа скорости щелочного гидролиза незамещенного фенилбензоата) и $\rho_{M,P}$, опубликованные ранее².

Из данных, приведенных в таблице 3, видно, что эффективные величины k_0^0 и $(k_0^0)_\infty$ для 2-CO₂-фенила не постоянны, и зависят как от температуры, так и от реакционной среды.

Величины $\lg k_0$ и $\lg k_\infty$ для щелочного гидролиза о-CO₂-фенилбензоата при 50° обсуждались совместно с аналогичными данными для других фенилзамещенных бензоатов с заряженным заместителем, а также совместно с данными щелочного гидролиза о-замещенных бензоатов в работах^{1,7}, опубликованных ранее.

Л и т е р а т у р а .

1. В.М.Нуммерт, М.В.Пийрсалу, этот сборник стр. 897.
2. Т.О.Пюсса, В.М.Нуммерт (Маремяэ), В.А.Пальм, Реакц.способн.орг.соедин., 9, 697 (1972).
3. Т.О.Пюсса, В.М.Нуммерт (Маремяэ), В.А.Пальм, Реакц.способн.орг.соедин., 9, 871 (1972).
4. Т.О.Пюсса, В.А.Пальм, Реакц.способн.орг.соедин., 9, 1209 (1972).
5. В.А.Пальм, Т.О.Пюсса, В.М.Нуммерт, И.В.Тальвик, Реакц.способн.орг.соедин., 10, 243 (1973).
6. В.М.Нуммерт, И.Г.Алакиви, Реакц.способн.орг.соедин., II, 609 (1975).
7. В.М.Нуммерт, Реакц.способн.орг.соедин., II, 617 (1975).
8. Weygand, Hilgetag, Organisch-Chemische Experimentierkunst, Leipzig, 1970.
9. В.М.Нуммерт, В.А.Пальм, Реакц.способн.орг.соедин., II, 579 (1975).
10. В.М.Нуммерт (Маремяэ), М.К.Уудам, Реакц.способн.орг.соедин., 10, 863 (1973).

УДК 547.562+547.582.2+541.127.2+541.128.12

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ГИДРОЛИЗА БЕНЗОАТОВ.

УШ. Кислотный гидролиз орто-замещенных
фенилбензоатов в воде.

В.М.Нуммерт, М.В.Пийралу

Тартуский государственный университет, лаборато-
рия химической кинетики и катализа, г.Тарту,
Эст. ССР

Поступило 23 апреля 1975 г.

Изучена кинетика кислотного гидролиза 2-NO₂,
2-F-, 2-Cl-, 2-CH₃- и 2-N(CH₃)₂-замещенных фе-
нилбензоатов при 50°C в воде при трех концентрациях
НСl. При сопоставлении для замещенных фенилбензоа-
тов величин $\Delta \lg k = \lg(k_{OH}/k_H)$ (k_{OH} и k_H - коно-
танты скорости щелочного и кислотного гидролиза, со-
ответственно) и $\lg k_{OH}$ щелочного гидролиза замещен-
ных фенилтозилатов, точки для о-замеотителей укла-
дываются на одну и ту же прямую с незаряженными и
заряженными м- и п-заместителями, если в случае пос-
ледних использовать константы скорости, экстраполи-
рованные к чистой воде.

В предыдущих работах этой серии исследовалась кинетика
щелочного гидролиза о-замещенных фенилбензоатов C₆H₅COOC₆H₄X
с незаряженными заместителями^I, а также для X=2-CO₂². Ранее
изучалась кинетика щелочного и кислотного гидролиза бензоатов
с м- и п-замещенными фенилами и алифатическими заместителями
в качестве спиртовой составляющей как с незаряженными, так и

с заряженными заместителями³⁻⁷. При обработке полученных данных согласно основным положениям теории Ингольда-Тафта^{8,9} было найдено⁶, что единому фактору индукционной проводимости ($\rho^*_{\text{C}} = 0,384$) подчиняются как насыщенные углеводородные так и электроотрицательные заместители а также замещенные фенилы и заряженные заместители, если в случае последних предварительно учтена электростатическая поправка. Имея в виду "нормальность" указанной реакционной серии в смысле передачи индукционного влияния, мы ставили перед собой задачу исследовать также влияние о-заместителей в фенилзамещенных бензоатах, по аналогии с алифатическими соединениями, как это было сделано уже более двадцати лет тому назад Тафтом^{9,10} при определении полярных констант σ^* для о-замещенных фенилов. Однако Тафтом рассматривалась кинетика о-замещенных бензоатов с заместителями в ацильной части сложного эфира.

В настоящей работе приводятся результаты изучения кислотного гидролиза о-замещенных фенилбензоатов.

Экспериментальная часть.

Изучалась кинетика кислотного гидролиза в воде при 50°C следующих фенилбензоатов $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOC}_6\text{H}_4\text{-X}$, где $\text{X} = 2\text{-NO}_2$, 2- F , 2- Cl , 2- CH_3 , 2- $\text{N}(\text{CH}_3)_2$.

Полученные физические постоянные и результаты элементарного анализа указанных фенилбензоатов приведены нами ранее¹.

Спектрофотометрическая методика, использованная нами для измерения скорости щелочного гидролиза бензоатов³, в случае кислотного гидролиза о-замещенных фенилбензоатов неприменима, поскольку кислотный гидролиз о-замещенных бензоатов является очень медленной реакцией. Поэтому была использована методика отбора и анализа проб. Реакция осуществлялась в псевдомономолекулярных условиях при большом (около 50-кратном) избытке HCl . Чтобы определить удельный вес нейтрального гидролиза в суммарной реакции, гидролиз проводился при 3-х концентрациях кислоты. Оказалось, что в ходе кислотного гидролиза о-замещенных фенилбензоатов происходит замет-

ное изменение УФ спектра поглощения (см. рис. 1). Это позволило следить за ходом реакции путем измерения оптических плотностей отдельных проб без предварительной нейтрализации, как это было сделано в случае алкилзамещенных и м- и п-фенилзамещенных бензоатов⁵. Растворы требуемых концентраций HCl получались путем разбавления бидистиллятом конц. HCl (марки "о.ч"). Спектр прореагировавшего эфира регистрировался после его нагревания до постоянной оптической плотности (50 часов) в ампулах при 120°C. Реакционная смесь получалась добавлением 0,3 мл раствора эфира в этаноле (около $1 \cdot 10^{-2}$ М) к 70 мл раствора HCl. Колбочки с реакционной смесью выдерживались в водяном термостате при $50,0 \pm 0,2^\circ\text{C}$. Через определенные промежутки времени (2-50 часов) отбирались пробы, которые охлаждались и измерялась оптическая плотность D_t при выбранной длине волны (см. табл. I). Если константа скорости вычислялась исходя из кинетической кривой в координатах $(D_{\lambda_1} - D_{\lambda_2})_t$ - время, то оптическая плотность реакционной смеси измерялась при разных длинах волны (см. табл. 2).

Таблица I

Рабочая длина волны λ , исходное значение молярного коэффициента погашения ϵ_0 (25°C) и максимальное изменение молярного коэффициента погашения в ходе реакции $\Delta\epsilon$.

| Заместитель X в $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOC}_6\text{H}_4\text{-X}$ | λ (нм) | ϵ_0 | $\Delta\epsilon$ |
|---|----------------|--------------|------------------|
| 2-NO ₂ | 250 | 14250 | 9800 |
| 2-F | 245 | 9730 | 5940 |
| 2-Cl | 275 | 770 | 1670 |
| 2-CH ₃ | 245 | 11940 | 3140 |
| | 250 | 7100 | 3060 |
| 2-N(CH ₃) ₂ | 235 | 8720 | 3180 |
| | 250 | 4900 | 5180 |

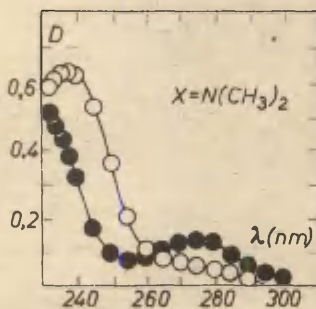
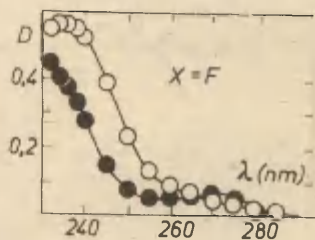
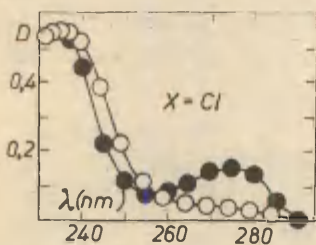
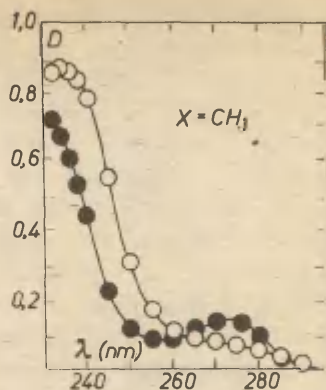
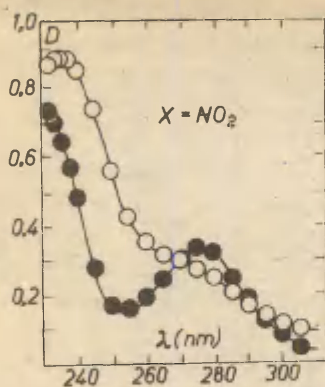


Рис. I. Спектры 2- X -фенил-бензоатов ($c_{\text{эф}} = (4-6) \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $c_{\text{HCl}} = 0,569 \text{ M}$)
 ○ — спектр до гидролиза
 ● — спектр после гидролиза.

Таблица 2

Измеренные константы скорости первого порядка k_I (сек⁻¹) для кислотного гидролиза о-замещенных фенилбензоатов при 50,0±0,2°C в воде.

| °HCl (M) | Координаты кинетической кривой | 10 ⁶ . k_I (сек ⁻¹) | |
|---------------------------------|---|--|------------------------------------|
| | | по методу Рудакова ¹¹ | по методу Вант-Гоффа ¹² |
| I | 2 | 3 | 4 |
| 2-NO ₂ -фенилбензоат | | | |
| 0,251 | D ₂₅₀ -t | | 1,33±0,07 |
| | (D ₂₅₀ -D ₂₇₅)-t | 1,015±0,02 | 0,958±0,01 |
| 0,563 | D ₂₅₀ -t | 1,54±0,04 | 1,99±0,04 |
| | | 1,55±0,02 | 1,66±0,03 |
| | (D ₂₅₀ -D ₂₇₅)-t | 1,22±0,03 | 1,82±0,02 |
| | | 1,36±0,01 | 1,73±0,01 |
| 1,126 | D ₂₅₀ -t | 2,67±0,12 | 3,56±0,16 |
| | | 2,98±0,14 | 3,11±0,08 |
| | (D ₂₅₀ -D ₂₇₅)-t | 3,13±0,04 | 3,46±0,05 |
| | | 3,02±0,05 | 3,57±0,04 |
| 2-F-фенилбензоат | | | |
| 0,324 | D ₂₄₅ -t | 1,11±0,12 | 1,44±0,04 |
| | | | 1,68±0,05 |
| | (D ₂₄₅ -D ₂₇₀)-t | 1,21±0,05 | 1,08±0,08 |
| | | 1,08±0,09 | 1,67±0,05 |
| 0,566 | D ₂₄₅ -t | 2,57±0,14 | 1,97±0,04 |
| | | | 2,11±0,09 |
| | (D ₂₄₅ -D ₂₇₀)-t | 2,21±0,06 | 2,16±0,03 |
| | | 2,58±0,10 | 2,12±0,03 |
| 1,133 | D ₂₄₅ -t | 4,79±0,21 | 4,16±0,13 |
| | | | 4,04±0,07 |
| | (D ₂₄₅ -D ₂₇₀)-t | 4,69±0,13 | 4,06±0,12 |
| | | 5,11±0,37 | 3,91±0,06 |

Продолжение таблицы 2

| I | 2 | 3 | 4 |
|---------------------------------|---------------------------------|-----------------|-----------------|
| 2-Cl-фенилбензоат | | | |
| 0,3246 | D_{275}^{-t} | $1,42 \pm 0,05$ | $1,46 \pm 0,03$ |
| | | $1,38 \pm 0,04$ | $1,34 \pm 0,04$ |
| 0,566 | D_{275}^{-t} | $1,66 \pm 0,05$ | $2,19 \pm 0,06$ |
| | | $1,92 \pm 0,06$ | $2,31 \pm 0,08$ |
| 1,133 | D_{275}^{-t} | $3,56 \pm 0,06$ | $3,62 \pm 0,04$ |
| | | $3,57 \pm 0,07$ | |
| 2-CH ₃ -фенилбензоат | | | |
| 0,327 | D_{245}^{-t} | $1,06 \pm 0,02$ | $1,05 \pm 0,02$ |
| | | $0,86 \pm 0,05$ | $1,15 \pm 0,03$ |
| | D_{250}^{-t} | $0,85 \pm 0,06$ | $1,08 \pm 0,02$ |
| | | $0,92 \pm 0,07$ | $1,07 \pm 0,07$ |
| | $(D_{245}^{-t} - D_{275}^{-t})$ | $0,87 \pm 0,03$ | $1,04 \pm 0,01$ |
| | | $0,97 \pm 0,02$ | $1,11 \pm 0,02$ |
| | $(D_{250}^{-t} - D_{275}^{-t})$ | $0,95 \pm 0,02$ | $1,04 \pm 0,01$ |
| | | $0,97 \pm 0,04$ | $1,05 \pm 0,01$ |
| 0,572 | D_{245}^{-t} | $2,01 \pm 0,04$ | $2,11 \pm 0,06$ |
| | | $1,66 \pm 0,02$ | $1,83 \pm 0,02$ |
| | D_{250}^{-t} | $2,16 \pm 0,04$ | $2,32 \pm 0,09$ |
| | | $1,66 \pm 0,08$ | $1,94 \pm 0,03$ |
| | $(D_{245}^{-t} - D_{275}^{-t})$ | $1,74 \pm 0,02$ | $1,85 \pm 0,03$ |
| | | $1,70 \pm 0,02$ | $1,78 \pm 0,01$ |
| | $(D_{250}^{-t} - D_{275}^{-t})$ | $1,81 \pm 0,04$ | $1,86 \pm 0,02$ |
| | | $1,68 \pm 0,04$ | $1,84 \pm 0,01$ |
| 1,144 | D_{245}^{-t} | $3,93 \pm 0,09$ | |
| | | $3,12 \pm 0,06$ | |
| | D_{250}^{-t} | $3,89 \pm 0,04$ | |
| | | $3,40 \pm 0,06$ | |
| | $(D_{245}^{-t} - D_{275}^{-t})$ | $3,45 \pm 0,10$ | $3,78 \pm 0,05$ |
| | | $4,09 \pm 0,11$ | $3,99 \pm 0,07$ |
| | $(D_{250}^{-t} - D_{275}^{-t})$ | $3,90 \pm 0,04$ | $3,72 \pm 0,03$ |
| | | $3,85 \pm 0,07$ | $3,94 \pm 0,03$ |

Продолжение таблицы 2

| I | 2 | 3 | 4 |
|--|---------------------|---|------------|
| 2-N(CH ₃) ₂ -фенилбензоат | | | |
| 0,056 | D ₂₃₅ -t | | 7,03±0,05 |
| | D ₂₅₀ -t | | 7,54±0,04 |
| 0,298 | D ₂₃₅ -t | | 7,79±0,03 |
| | | | 8,04±0,04 |
| | D ₂₅₀ -t | | 7,80±0,03 |
| | | | 7,52±0,06 |
| 0,569 | D ₂₃₅ -t | | 7,35±0,06 |
| | | | 6,76±0,05 |
| | D ₂₅₀ -t | | 7,56±0,06 |
| | | | 8,18±0,07 |
| 1,138 | D ₂₃₅ -t | | 14,30±0,09 |
| | | | 13,50±0,09 |
| | D ₂₅₀ -t | | 13,60±0,07 |
| | | | 11,30±0,06 |

Исходя из зависимости D_t -время или $(D_{\lambda_1} - D_{\lambda_2})_t$ -время, вычислялись константы скорости первого порядка псевдомолекулярной реакции k_I (сек^{-I}) по методу Рудакова^{II} и Вант-Гоффа¹², которые приведены в таблице 2.

Константы скорости второго порядка k_H (M^{-I}.сек^{-I}) приравнены нами наклоном прямых в координатах k_I (сек^{-I}) и c_{HCl} (M), а соответствующие отрезки ординаты принимались равными константам скорости первого порядка нейтрального гидролиза. Полученные значения констант скорости приведены в таблице 3.

Таблица 3

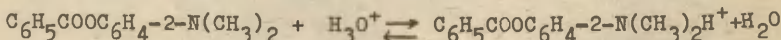
Константы скорости кислотного и нейтрального гидролиза о-замещенных фенилбензоатов $C_6H_5COOC_6H_4-X$ при $50,0 \pm 0,2^\circ C$ в воде.

| Заместитель X | $10^6 k_H (M^{-1} \cdot \text{сек}^{-1})$ а | | δ $-\lg k_H$ | $10^7 k_{H_2O}$ (сек $^{-1}$) в | |
|------------------------------------|---|--------------------|------------------------|----------------------------------|-------------------------|
| | по методу Рудакова II | по методу Нанта I2 | | по методу Рудакова II | по методу Вант-Гоффа I2 |
| 2-NO ₂ | $2,47 \pm 0,22$ | $2,69 \pm 0,18$ | 5,588 | $1,3 \pm 1,8$ | $3,7 \pm 1,5$ |
| 2-F | $3,23 \pm 0,16$ | $34,41 \pm 0,21$ | 5,418 | $3,6 \pm 1,2$ | $-1,9 \pm 1,5$ |
| 2-Cl | $2,72 \pm 0,22$ | $2,62 \pm 0,16$ | 5,547 | $4,5 \pm 1,6$ | $6,4 \pm 1,2$ |
| 2-CH ₃ | $3,38 \pm 0,13$ | $3,40 \pm 0,10$ | 5,470 | $-1,6 \pm 1,0$ | $-0,2 \pm 0,6$ |
| 2-N(CH ₃) ₂ | | | 5,713 | | |

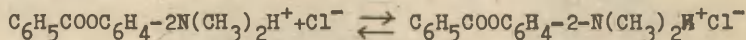
а Наклон регрессии в координатах $k_I - C_{HCl}$; δ $\lg k_H$ среднего значения k_H ;
 в Отрезок ординаты регрессии в координатах $k_I - C_{HCl}$; Γ Найдено исходя из зависимости $\lg(k_{OH}/k_H)$ фенилбензоатов от $\lg k_{OH}$ фенилтозилматов при $50^\circ C$ в воде (см. рис. 5).

Обсуждение результатов.

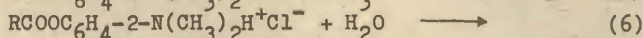
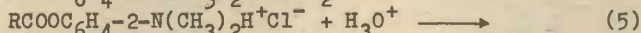
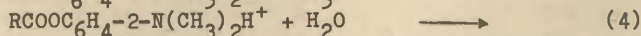
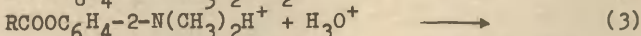
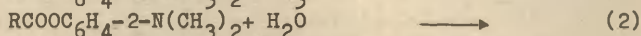
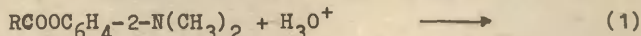
На рис.2 приведена зависимость k_I от c_{HCl} для кислотного гидролиза 2- $N(CH_3)_2$ -фенилбензоата. Видно (см.рис.2 и табл.2), что при низких концентрациях кислоты эффективная константа первого порядка не зависит от концентрации HCl . Начиная с 0,5 М раствора HCl , эффективная константа скорости k_I начинает возрастать с увеличением концентрации HCl . Наблюдаемая аномальная зависимость k_I от c_{HCl} может быть обусловлена протонизацией $N(CH_3)_2$ -группы



и при более высоких концентрациях HCl могут образоваться ионные пары



Учитывая возможность указанных равновесий, вполне возможно протекание ряда параллельных реакций:



Исходя из наклона зависимости k_I от c_{HCl} (рис.2) при более высоких концентрациях HCl ($c_{HCl} > 0,5$) можно приблизительно оценить величину константы второго порядка $k = 1,3 \cdot 10^{-5}$. Если этой величине вообще присвоить какое-либо физическое значение, то ей следовало бы считать константой скорости реакции (5) между ионной парой и H_3O^+ . Однако нельзя не отметить, что солевой эффект в случае кислотного гидролиза алкилзамещенных бензоатов с положительно заряженным заместителем практически отсутствует⁵. Можно сомневаться в том, что константа $k = 1,3 \cdot 10^{-5}$ характеризует реакцию (3),

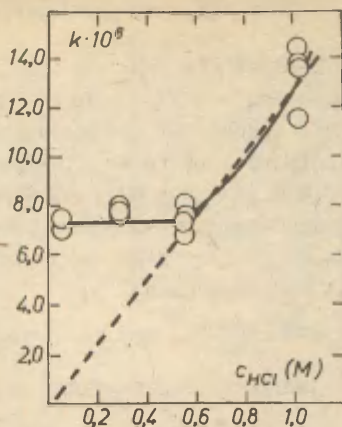


Рис. 2. Зависимость k_I от C_{HCl} кислотного гидролиза 2-N(CH₃)₂-фенилбензоата.

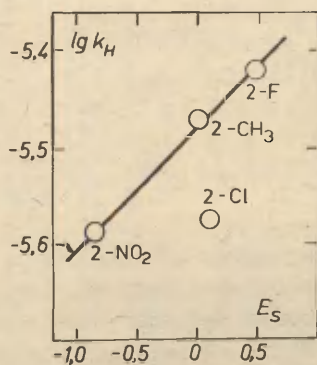


Рис. 3. Зависимость $\lg k_H$ от E_s Тафта для орто-заместителей.

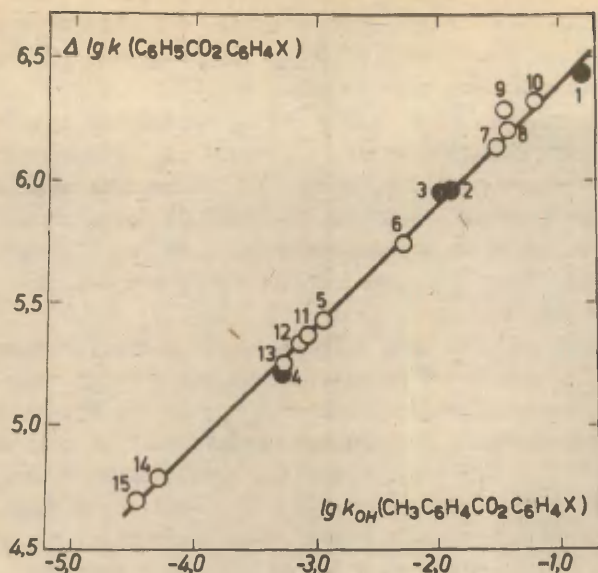


Рис. 4. Зависимость $\Delta \lg k = \lg(k_{OH}/k_H)$ гидролиза замещенных фенилбензоатов от $\lg k_{OH}$ щелочного гидролиза фенилтозилатов. H_2O , $50^\circ C$.

○ — м- и п-замещенные производные,
● — о-замещенные производные,

1. 2- NO_2 , 2. 2-F, 3. 2-Cl, 4. 2- CH_3 , 5. H, 6. 3-Cl,
7. 3- NO_2 , 8. 4- NO_2 , 9. 4- $N(CH_3)_3^+$, 10. 3- $N(CH_3)_3^+$,
11. 4- CO_2^- , 12. 3- NH_2 , 13. 3- CO_2^- , 14. 4- O^- , 15. 3- O^- .

Для 3- CO_2^- , 4- CO_2^- , 3- O^- и 4- O^- -фенилбензоатов величина k_H принималась равной таковой для $C_6H_5CO_2C_6H_5$. Использовались данные из работ 1, 3, 5, 7.

протекающую между положительно заряженными ионами. В таком случае следовало бы признать, что скорость этой реакции превышает таковую для кислотного гидролиза о-замещенных фенилбензоатов с незаряженным заместителем.

На рис.3 приведена зависимость $\lg k_H$ кислотного гидролиза о-замещенных фенилбензоатов от величин E_s , найденных Тафтом^{9,10} для о-заместителей, исходя из реакционных серий, в которых о-заместители находились в ациальной части сложного эфира. Как видно из линейности между $\lg k_H$ и E_s Таффа, соблюдающейся для трех заместителей NO_2 , F и CH_3 , заметно отклоняется точка для Cl .

В предыдущей работе¹ было найдено, что при сопоставлении величин $\lg k_{OH}$ щелочного гидролиза замещенных фенилбензоатов и $\lg k_{OH}$ фенилзамещенных тозилатов при 50°C в воде точки для м- и п-замещенных производных укладываются на одну и ту же прямую ($r = 0,997$), а точки для о-замещенных производных на другую отдельную прямую ($r = 0,966$). Если вместо $\lg k_{OH}$ для фенилбензоатов использовать разность $\Delta \lg k = \lg(k_{OH}/k_H)$, то на зависимости от $\lg k_{OH}$ фенилбензоатов (рис.5) точки для о-производных укладываются на одну и ту же прямую с м- и п-замещенными производными, в случае как незаряженных, так и заряженных заместителей, если для субстратов с заряженным заместителем использовать величины k_o , экстраполированные к чистой воде (наклон $0,508 \pm 0,013$; $r = 0,996$, $s = 0,054$).

Литература.

1. В.М.Нуммерт, М.В.Пийрсалу, этот сборник, стр. 897.
2. В.М.Нуммерт, И.Г.Алакиви, этот сборник, стр. 9II.
3. Т.О.Пюсса, В.М.Нуммерт (Маремая), В.А.Пальм, Реакц.способн.орган.соедин., 9, 697 (1972).
4. Т.О.Пюсса, В.М.Нуммерт (Маремая), В.А.Пальм, Реакц.способн.орган.соедин., 9, 87I (1972).
5. Т.О.Пюсса, В.А.Пальм, Реакц.способн.орган.соедин., 9, I209 (1972).
6. В.А.Пальм, Т.О.Пюсса, В.М.Нуммерт, И.В.Тальвик, Реакц.способн.орган.соедин., 10, 243 (1973).

7. В.М.Нуммерт, И.Г. Алакиви, Реакц.способн.орган.соедин.,
II, 609 (1975).
8. С.К.Ingold, J.Chem.Soc., 1930, 1032.
9. R.W.jr.,Taft, J.Am.Chem.Soc., 74, 3120 (1952).
10. R.W.jr.,Taft, J.Am.Chem.Soc., 75, 4231 (1953).
11. Е.С.Рудаков, Кинетика и катализ, I, вып.2, I77 (1960).
12. Я.Г.Вант-Гофф, Очерки в химической динамике, Изд-во
Иностр. лит., 1936.

ПРИМЕНЕНИЕ ППЛ К СТАНДАРТНЫМ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИМ ХАРАКТЕРИСТИКАМ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

15. Энтальпии образования алифатических карбониевых ионов и потенциалы ионизации соответствующих радикалов

Б.И. Истомин, В.Г. Липович

Химический факультет, Иркутский государственный университет им.А.А. Жданова, Иркутск, 664003

Поступило 14 апреля 1975 г.

Величины $\Delta H_f^\circ(298^\circ\text{K}, \text{г})$ алифатических карбониевых ионов $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{C}^+$ и потенциалы ионизации I соответствующих радикалов адекватно описываются корреляционными уравнениями, основанными на модели ψ -взаимодействия. Вместе с тем, параметры корреляций, основанных на используемых в корреляционном анализе моделях индукционного и гиперконъюгационного взаимодействий, логически не соответствуют этим моделям, несмотря на высокое качество корреляций. Гипотеза о гиперконъюгационной стабилизации карбониевых ионов не подтверждается в рамках существующего объема данных (и их точности) для энтальпий образования алифатических карбониевых ионов.

Целью настоящей работы является применение концепции ψ -взаимодействия¹⁻⁶ для анализа зависимости величин $\Delta H_f^\circ(298^\circ\text{K}, \text{г})$ алкилкарбониевых ионов $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{C}^+$ (R^1 -какие-либо алкильные заместители или H) и потенциалов ионизации I соответствующих радикалов от строения соединений. Между оценками величин I радикалов, полученными разными методами, в разных лабораториях и в разное время, имеются значительные расхождения (например, см. компиляции^{7,8}), возможные причины которых хорошо известны (например, см. ⁹⁻¹²). Дополнительным источником неопределенности оценок ΔH_f° для ионов, вычисленных из оценок величин I соответствующих радикалов,

является неопределенность (часто значительная, например, см.^{13,14}) в оценках величин ΔH_f° радикалов. Поэтому в настоящей работе, в отличие от работ¹⁻⁶, мы сочли нецелесообразным (также см.¹¹) анализировать все доступные оценки величин I алкильных радикалов и величин ΔH_f° для соответствующих ионов, а использовали только значения I , приводимые¹⁵ Лоссингом для 8 радикалов.

Если эти оценки и содержат систематические ошибки, то последние можно предполагать близкими для различных радикалов. Используемые значения I (ккал/моль) радикалов и $\Delta H_f^\circ(298^\circ\text{K}, g)$ (ккал/моль) соответствующих ионов сведены в табл.3. Последние величины вычислены из величин I и рекомендованных в работе⁶ значений ΔH_f° для радикалов. Величины ΔH_f° для изомерных пентанов взяты у Гуда¹⁶, а для остальных алканов — из компиляций¹⁷. Статистическая обработка числового материала выполнена на ЭЦВМ "БЭСМ-4" по программе многомерного регрессионного анализа "Регран-1". Для статистических оценок принят уровень значимости 5%. Постоянные ψ для алкильных заместителей взяты из работы¹.

А. Энтальпии образования алифатических карбониевых ионов $R^1R^2R^3C^+$

Как следует из табл.1, величины ΔH_f° 8 ионов $R^1R^2R^3C^+$ адекватно¹⁹ описываются (см.рис.1) уравнением

$$\Delta\Delta H_f^\circ(R^1R^2R^3C^+) = a_0 + a_1 \sum_i \psi(R^i) + a_2 \sum_{i+j} \psi(R^i) \psi(R^j) + a_3 \prod_i \psi(R^i) + a_4 n(C^+) \quad (1)$$

где $\Delta\Delta H_f^\circ(R^1R^2R^3C^+) = \Delta H_f^\circ(R^1R^2R^3C^+) - \sum \Delta H_f^\circ(R^iH)$, $\psi(R^i)$ — константы ψ для R^i , $n(C^+)$ — число H-атомов при карбониевом центре, a_0 — a_4 — константы. Однако коэффициенты a_2 и a_3 не удовлетворяют требованию $a_3 = a_2^2$, налагаемому ППЛ^{6,20-22}. Это связано, очевидно, со смещенностью¹⁸ находимых методом наименьших квадратов оценок параметров a_0 — a_4 , возни-

*Согласующиеся с рекомендованными в компиляции⁸.

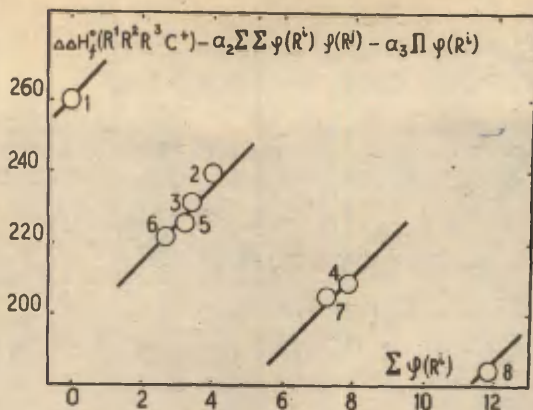


Рис. 1. Зависимость величин $\Delta\Delta H_f^0(R^1R^2R^3C^+) - a_2\sum\sum\varphi(R^i)\varphi(R^j) - a_3\prod\varphi(R^i)$ от $\sum\varphi(R^i)$.
 1. CH_3^+ , 2. $CH_3CH_2^+$, 3. $C_2H_5CH_2^+$, 4. $(CH_3)_2CH^+$,
 5. $n-C_3H_7CH_2^+$, 6. $i-C_3H_7CH_2^+$, 7. $C_2H_5(CH_3)CH^+$,
 8. $(CH_3)_3C^+$

кающей по причине малого числа[§] степеней свободы при значительной неортогональности^{§§} переменных уравнения (1).

[§]В работе¹⁴ при корреляциях $\Delta\Delta H_f^0(R^1R^2R^3R^4C) = F / \sum\varphi(R^i)$, $\sum\sum\varphi(R^i)\varphi(R^j)$, $\sum\sum\sum\varphi(R^i)\varphi(R^j)\varphi(R^k)$, $\prod\varphi(R^i)$ и $\Delta\Delta H_f^0(R^1R^2R^3N) = F / \sum\varphi(R^i)$, $\sum\sum\varphi(R^i)\varphi(R^j)$, $\prod\varphi(R^i)$ между используемыми аргументами во всем интервале изменения последних имели место высокие коэффициенты парных корреляций. Однако благодаря большому числу степеней свободы, найденные оценки факторов чувствительности для двойных, тройных и четверных взаимодействий хорошо удовлетворяют ППЛ, т.е. оказываются несмещенными.

^{§§}Коэффициенты парных корреляций для всего интервала изменения переменных составляют в данном случае $r(x_1, x_2) = 0.914$, $r(x_1, x_3) = 0.735$, $r(x_1, x_4) = 0.992$, $r(x_2, x_3) = 0.917$, $r(x_2, x_4) = 0.893$, и $r(x_3, x_4) = 0.717$, где $x_1 = \sum\varphi(R^i)$, $x_2 = \sum\sum\varphi(R^i)\varphi(R^j)$, $x_3 = \prod\varphi(R^i)$ и $x_4 = n_H(C^+)$

Т а б л и ц а I

Результаты статистической обработки величин

 $\Delta\Delta H_f^0(R^1R^2R^3C^+)$ по уравнениям (I) и (2)

| параметр | уравнение (I) | уравнение (I-a) ^б | уравнение (I-б) ^в | уравнение (2) |
|--------------------|-------------------|---------------------------------|---------------------------------|-------------------|
| a_0 ккал/моль | 62.08 \pm 17.50 | 44.02 \pm 33.11 | 11.33 \pm 47.72 | 259.86 \pm 3.72 |
| a_1 | 10.36 \pm 1.74 | 13.02 \pm 3.10 | 17.50 \pm 4.10 | -20.84 \pm 3.03 |
| a_2 | 1.24 \pm 0.22 | 0.54 \pm 0.19 | ---- | 1.40 \pm 0.50 |
| a_3 | -0.34 \pm 0.10 | ---- | ---- | -0.43 \pm 0.22 |
| a_4 ккал/моль | 66.11 \pm 5.94 | 71.46 \pm 11.36 | 80.89 \pm 16.72 | 18.76 \pm 4.68 |
| n | 8 | 8 | 8 | 8 |
| R | 0.9966 | 0.9820 | 0.9457 | 0.9820 |
| S_0 ккал/моль | 1.64 ^а | 3.25 | 5.00 | 3.76 ^г |

^а $F_{\text{адекв.}} = 1.1881$, $F_{0.05(3,7)} = 4.74$ (см. I⁸). Принято, что $s_{\text{воспр.}}[\Delta\Delta H_f^0(R^1R^2R^3C^+)] \simeq s_{\text{воспр.}}[\Delta H_f^0(R^1R^2R^3C^+)]$, см. табл. 3.

^б Без учета вклада $\prod \psi(R^i)$. ^в Без учета вкладов $\sum \sum \psi(R^i) \psi(R^j)$ и $\prod \psi(R^i)$. ^г $F_{\text{адекв.}} = 6.2850$, $F_{0.05(3,7)} = 4.74$ (см. I⁸). От регрессионной поверхности максимально отклоняется точка для $n - C_4H_9$, $\Delta = \Delta H_f^0, \text{exp} - \Delta H_f^0, \text{calc} = -5$ ккал/моль.

Вместе с тем, исключение вкладов парных и тройных взаимодействий значительно ухудшает (см. Табл. I) качество корреляции. Следовательно, все вклады в уравнении (I) реальны, несмотря на высокую закоррелированность его переменных и смещенность получаемых оценок параметров a_0 — a_4 , величинам которых в данном случае нельзя приписывать физического содержания, т.е. последние нельзя, например, сопоставлять как внутри одного уравнения, так и с соответствующими параметрами аналогичных уравнений для других соединений (например, $R^1R^2R^3R^4C$ или $R^1R^2R^3C^+$). Отличие от нуля факторов чувстви-

тельности перед величинами $\sum \sum \varphi(R^1) \varphi(R^j)$ и $\prod \varphi(R^1)$ свидетельствует о значимом взаимодействии* между заместителями при карбониевом центре, в отличие от заместителей при радикальном центре⁶.

Значимость параметра a_4 свидетельствует о том, что между атомом C^+ карбокатиона и связанными с ним H-атомами имеется дополнительное к описываемому φ -константами дестабилизирующее взаимодействие, пропорциональное числу таких H-атомов, и отсутствующее в соответствующих алканах (см.⁴) или алкильных радикалах (см.⁶). Аналогичный эффект мы наблюдали⁵ в теплотах образования алкенов и алкинов.

В табл.3 приведены величины $\Delta H_f^0(R^1R^2R^3C^+)$, рассчитанные по уравнению (I) с использованием приведенных в табл. I параметров a_0 — a_4 .

Б. Проблема гиперконъюгационной стабилизации карбониевых ионов. Индукционный эффект алкильных заместителей

В рамках модели (I) относительные устойчивости изомерных алифатических карбониевых ионов определяются соотношением между стабилизирующими молекулу аддитивными вкладами $\sum \Delta H_f^0(R^1H)$ заместителей R^1 , R^2 и R^3 и дестабилизирующими вкладами в величину ΔH_f^0 иона φ -взаимодействия и взаимодействия, связанного с числом H-атомов при катионном центре. Так, для $n-C_4H_9^+$, $i-C_4H_9^+$, $s-C_4H_9^+$, и $t-C_4H_9^+$ вклад $\sum \Delta H_f^0(R^1H)$ составляет -24.8, -24.8, -38.1 и -53.7 ккал/моль соответственно. Тогда как суммарный дестабилизирующий вклад составляет соответственно 165.4, 160.1, 158.9 и 160.3 ккал/моль. Соотношение этих вкладов и определяет наибольшую стабильность катиона $t-C_4H_9^+$.

С другой стороны, одной из причин относительной устойчивости катиона $t-C_4H_9^+$ считается (например, см.^{11,12,23,24}) его стабилизация гиперконъюгационным взаимодействием между H-C-связями и вакантной p-орбиталью карбониевого центра.

*Как то имеет место в алканах $R^1R^2R^3R^4C$ и аминах $R^1R^2R^3N$, см.⁴.

При наличии в ΔH_F^0 алифатических карбониевых ионов вклада гиперконъюгации и справедливости для последнего модели²⁵⁻²⁷ α -Н-связи, величины $\Delta\Delta H_F^0(R^1R^2R^3C^+)$ должны описываться не уравнением (I), а уравнением

$$\Delta\Delta H_F^0(R^1R^2R^3C^+) = a_0 + a_1 \sum \varphi(R^1) + a_2 \sum \sum \varphi(R^1)\varphi(R^j) + a_3 \prod \varphi(R^i) + a_4 \sum_i n_H^\alpha(R^i) \quad (2)$$

где $n_H^\alpha(R^i)$ - число α -Н-атомов в R^1 , а $a_4 = h$ - вклад гиперконъюгационного взаимодействия, приходящийся на одну α -Н-С-связь. По определению физического содержания понятия гиперконъюгации (см.^{27,28}, а также^{5,6,29,30}) должно выполняться условие $a_4 < 0$.

Из табл. I очевидно, что уравнение (2) не описывает адекватно величины ΔH_F^0 рассматриваемых ионов, а оценка параметра $a_4 = h$ положительна. Следовательно, в рамках существующего объема данных (и их точности) для ΔH_F^0 алифатических карбониевых ионов мы вынуждены принять, что вместо гиперконъюгационной стабилизации этих соединений имеет место их дестабилизация, описываемая той же математической моделью (см.²⁵⁻²⁷). Кроме того, факт (см. табл. I) $a_1 < 0$ для корреляции (2) (ср. с результатами, полученными в работах¹⁻⁶) дает основание считать эту корреляцию формальной и возникающей по причине закоррелированности⁶ между $\sum \varphi(R^i)$, $\sum n_H^\alpha(R^i)$ и $n_H(C^+)$.

Оказавшись несовместимыми с представлениями о гиперконъюгационной стабилизации алкилкарбониевых ионов $R^1R^2R^3C^+$, модели (I) и (2) ^{игнорируют} также возможность индукционного взаимодействия между заместителями R^1, R^2, R^3 и карбониевым центром. Однако факт существования уравнения (I) не исключает возможности моделирования зависимости величин ΔH_F^0 алифатических карбкатионов от их строения в рамках представлений³¹ об индукционном и гиперконъюгационном механизмах взаимодействия между заместителями и катионным центром, и следовательно ^{т.е.} в рамках альтернативной по отношению к модели (I) семиотической системы.

но, в рамках тех моделей, которые используются в корреляционном анализе для указанных типов взаимодействия между структурными единицами органических молекул.

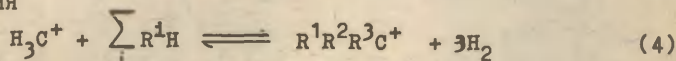
Зададимся с этой целью следующими постулатами:

- А. В алканах между структурными единицами имеет место только индукционное взаимодействие, описываемое σ^* -константами.
- Б. В алифатических карбониевых ионах $R^1R^2R^3C^+$ между заместителями и ионным центром* C^+ кроме индукционного имеется еще гиперконъюгационное взаимодействие, описываемое моделью²⁵⁻²⁷ α -Н-Связи.
- В. В молекуле H_2 между атомами Н имеется индукционное взаимодействие, описываемое вкладом $\alpha^* \sigma_{H_2}^2$, где α^* - универсальная постоянная индукционного взаимодействия^{20-22, 31, 32}

В рамках этих постулатов тепловой эффект

$$\Delta\Delta H_1 = \Delta H_f^\circ(R^1R^2R^3C^+) - \Delta H_f^\circ(CH_3) - \sum \Delta H_f^\circ(R^iH) \quad (3)$$

равновесия



должен описываться уравнением

$$\Delta\Delta H_1 = \Delta\Delta H_{ind} + \Delta\Delta H_h \quad (5)$$

где $\Delta\Delta H_{ind}$ и $\Delta\Delta H_h$ - индукционная и гиперконъюгационная составляющие³³

Исходя из ППЛ²⁰⁻²² и представления об однородности индукционного взаимодействия, а также модели α -Н-связи для гиперконъюгации, имеем

*Допускается, что $z^{\pm}(C^+) = 0$, где $z^{\pm}(C^+)$ - коэффициент проводимости индукционного эффекта через C^+ -атом. Принятие такого допущения упрощает формулы, но не сказывается на конечных результатах.

³³Стерические взаимодействия между заместителями R^1 и Н в соединениях R^iH , а также между заместителями R^1 , R^2 и R^3 в соединениях $R^1R^2R^3C^+$ считаются незначительными.

$$\Delta\Delta_{H_I} = -3\alpha^* \sigma_H^* (\sigma_{Me_2C^+}^* - \sigma_H^*) + \alpha^* (\sigma_{Me_2C^+}^* - \sigma_H^*) \sum \sigma_i^* + h \sum n_H^\alpha (R^1) \quad (6)$$

где α^* - универсальная постоянная индукционного взаимодействия^{20-22,31,32}, h - чувствительность к гиперконъюгации. В силу стабилизирующего характера гиперконъюгации должно выполняться условие $h < 0$.

Из уравнений (3) и (6) следует, что

$$\Delta H_f^0(R^1R^2R^3C^+) = \Delta H_f^0(CH_3^+) + \sum \Delta H_f^0(R^1H) - 3\alpha^* \sigma_H^* (\sigma_{Me_2C^+}^* - \sigma_H^*) + \alpha^* (\sigma_{Me_2C^+}^* - \sigma_H^*) \sum \sigma^* + h \sum n_H^\alpha (R^1H) \quad (7)$$

или

$$\Delta\Delta_{H_f^0}(R^1R^2R^3C^+) = \Delta H_f^0(R^1R^2R^3C^+) - \sum \Delta H_f^0(R^1H) = a_0 + \rho^* \sum \sigma_i^* + h \sum n_H^\alpha (R^1) \quad (8)$$

где $a_0 = \Delta H_f^0(CH_3^+) - 3\alpha^* (\sigma_{Me_2C^+}^* - \sigma_H^*) \sigma_H^*$ и $\rho^* = \alpha^* (\sigma_{Me_2C^+}^* - \sigma_H^*)$.

Уравнение (8) описывает величины $\Delta H_f^0(R^1R^2R^3C^+)$ с превышающей их неопределенность (см. табл.3) точностью. Причем, параметр a_0 действительно отличается от $\Delta H_f^0(CH_3^+)$. Однако

Т а б л и ц а 2

Результаты статистической обработки величин

$\Delta\Delta_{H_f^0}(R^1R^2R^3C^+)$ по уравнениям (8) и (10)

| уравнение | a_0 | ρ^* | h | a_I |
|-----------|-------------------|------------------|-----------------|-------------------|
| (8) | 190.95 ± 4.06 | 34.85 ± 3.66 | 3.40 ± 0.45 | ---- |
| (10) | 221.58 ± 0.83 | 70.77 ± 6.50 | ---- | -27.70 ± 2.90 |

^a $n = 7$, $R = 0.9807$, $S_0 = 1.25$ ккал/моль. Значимо отклоняется точка для CH_3^+ . $\Delta = \Delta H_f^0, \text{exp} - \Delta H_f^0, \text{calc} = 18.1$ ккал/моль. Значимо отклоняется точка для CH_3^+ . $R = 0.9878$, $S_0 = 0.99$ ккал/моль.

его величина должна составлять не 190.95 (см. табл.2), а 209.4 ккал/моль., т.к. $3\alpha^* \sigma_H^* (\sigma_{Me_2C^+}^* - \sigma_H^*) = 3\rho^* \sigma_H^*$.

Возможной причиной столь значительного различия мог бы быть постулат В. Если предположить индукционное взаимодействие между Н-атомами в H_2 равным нулю, то в уравнении (8) $a_0 = \Delta H_f^0(CH_3^+) - 3\alpha^* \sigma_H^* \sigma_{Me_2C^+}^*$. Принимая $\alpha^* = 2.48$ ккал/моль (см. ³¹), из значения ρ^* получаем $\sigma_{Me_2C^+}^* = 14.54 \mp 1.48$ и, следовательно, $a_0 = 207.6$. Таким образом, постулат В не есть причина значительного различия между практическим (табл.2) и "теоретическим" значениями a_0 . Кроме того, найденная оценка $\sigma_{Me_2C^+}^*$ кажется мало вероятной. Что касается параметра h , то из его знака следует, что этот параметр не связан с гиперконъюгацией. Следовательно, корреляция величин $\Delta H_f^0(R^1R^2R^3C^+)$ по уравнению (8) приводит к бессмысленным с точки зрения этого уравнения результатам, несмотря на высокое качество корреляции.

Между величинами $n_H(C^+)$, $\sum n_H^{\alpha}(R^1)$ и $\sum \sigma^*$ для 8 алкилкарбониевых ионов существует превосходная корреляция

$$n_H(C^+) = (1.128 \pm 0.026) + (-0.125 \pm 0.003) \sum n_H^{\alpha}(R^1) + (1.276 \pm 0.021) \sum \sigma_1^* \quad (9)$$

$$R = 0.9999 \quad S_0 = 0.01$$

Учитывая этот факт и предполагая наличие в карбониевых ионах, наряду с индукционным эффектом, взаимодействия, связанного с Н-атомами при карбониевом центре и пропорционального числу таких Н-атомов, можно предположить, аналогично (3) - (8), уравнение

$$\Delta \Delta H_f^0(R^1R^2R^3C^+) = a_0 + \rho^* \sum \sigma_1^* + a_1 n_H(C^+) \quad (10)$$

где $a_0 = \Delta H_f^0(CH_3^+) - 3\alpha^* \sigma_H^* (\sigma_{Me_2C^+}^* - \sigma_H^*) - 3a_1$; $\rho^* = (\sigma_{Me_2C^+}^* - \sigma_H^*) \alpha^*$; a_1 - вклад дополнительного к индукционному взаимодействию, приходящийся на один Н-атом, связанный с C^+ -мостиком.

Соответствующая уравнению (10) корреляция приведена в табл.2. Она имеет отличные показатели. Отрицательный знак для параметра a_1 свидетельствует о том, что увеличение числа Н-атомов при карбониевом центре стабилизирует карбониевый ион (в рамках этой модели, но в противоположность выво-

дам, следующим из корреляции, основанной на уравнении (I).

Используя найденные (см. табл. 2) значения ρ^{π} и a_I , для параметра a_0 уравнения (IO) получаем значение 239.7 ккал/моль, которое можно считать незначимо отличающимся от приведенного в табл. 2, т.к. оценки ρ^{π} и a_I имеют значительную неопределенность. Однако из значения для ρ^{π} следует, что $\sigma_{Me_2C^+}^{\pi} = 29.03 \pm 2.62$. Последняя величина, как и выше найденное значение $\sigma_{Me_2C^+}^{\pi} = 14.54 \pm 1.48$, представляются мало реальными. Таким образом, параметры корреляций величин $\Delta H_f^0(R^1R^2R^3C^+)$ по уравнениям (8) и (IO) не могут быть интерпретированы в рамках представлений о наличии между алкильными заместителями и карбониевым центром индукционного и гиперконъюгационного типов взаимодействий, если принять для последних используемые в корреляционном анализе модели.

Какова же в таком случае причина появления подобных корреляций? Такой причиной, по-видимому, является высокая закоррелированность между величинами $\sum \varphi(R^1)$ и $\sum \sum \varphi(R^1)\varphi(R^j)$ с одной стороны и величинами $n_H(C^+)$, $\sum n_H^{\alpha}(R^1)$ и $\sum \sigma_1^{\pi}$ с другой. Так, в пределах использованных здесь интервалов изменения выше перечисленных величин найдены корреляции

$$\begin{aligned} \sum \varphi = (3.859 \pm 0.221) + (0.886 \pm 0.026) \sum n_H^{\alpha} + \\ + (-2.639 \pm 0.179) \sum \sigma^{\pi} \end{aligned} \quad (II)$$

$n = 8 \quad R = 0.9998 \quad S_0 = 0.083$

$$\begin{aligned} \sum \varphi = (11.844 \pm 0.041) + (-7.080 \pm 0.131) n_H(C^+) + \\ + (6.349 \pm 0.272) \sum \sigma^{\pi} \end{aligned} \quad (I2)$$

$n = 8 \quad R = 0.9999 \quad S_0 = 0.052$

$$\begin{aligned} \sum \sum \varphi^1 \varphi^j = (-9.844 \pm 19.707) + (5.246 \pm 2.360) \sum n_H^{\alpha} + \\ + (1.237 \pm 15.931) \sum \sigma^{\pi} \end{aligned} \quad (I3)$$

$n = 8 \quad R = 0.9234 \quad S_0 = 7.432$

Такая закоррелированность дает возможность уравнение (I) альтернативно представить в виде корреляций, совпадающих по форме с уравнениями (8) и (IO). Однако, очевидно, что параметры таких корреляций будут лишены того содержания, которое заложено в этих уравнениях. Следовательно, приведенные в табл. 2 корреляции могут рассматриваться как совершенно формаль-

ные (по крайней мере до уточнения использованных оценок величин $\Delta H_F^\circ(R^1R^2R^3C^+)$ или появления надежных данных для других алифатических карбониевых ионов).

В. Потенциалы ионизации I алкильных радикалов $R^1R^2R^3C^\bullet$

Величины $I(R^1R^2R^3C^\bullet)$ должны описываться уравнением:

$$I = \Delta H_F^\circ(R^1R^2R^3C^+) - \Delta H_F^\circ(H^1R^2H^3C^\bullet) = \Delta a_0 + \\ + \Delta a_1 \sum \psi(R^1) + a_2 \sum \sum \psi(R^1) \psi(R^2) + a_3 \prod \psi(R^1) + \\ + a_4 n_H(C^+) \quad (14)$$

где $\Delta a_0 = a_0 - b_0$, $\Delta a_1 = a_1 - b_1$; a_0 — a_4 — параметры уравнения (I); b_0 и b_1 — параметры уравнения (см. 6)

$\Delta \Delta H_F^\circ(R^1R^2R^3C^\bullet) = b_0 + b_1 \sum \psi(R^1)$. Действительно, для 8 алкильных радикалов найдена удовлетворительная корреляция

$$I = (47.22 \pm 23.75) + (6.26 \pm 2.36) \sum \psi(R^1) + \\ + (1.23 \pm 0.30) \sum \sum \psi(R^1) \psi(R^2) + (-0.31 \pm 0.13) \prod \psi(R^1) + \\ + (59.82 \pm 8.06) n_H(C^+) \quad (15)$$

$$R = 0.9973 \quad S_0 = 2.23 \text{ ккал/моль}$$

коэффициенты которой в пределах их неопределенности отвечают требованиям уравнения (I4). Исключение вкладов двойных и тройных взаимодействий резко ухудшает качество корреляции.

Замена связи C-H при радикальном центре на связь C-C приводит к снижению величины I за счет уменьшения вклада $a_4 n_H(C^+)$ в ΔH_F° карбониевого иона, но одновременно повышает величину I за счет роста вклада ψ -взаимодействия в величину ΔH_F° карбокатиона. Наблюдаемая величина I есть результат соотношения вкладов этих двух эффектов. В табл.3 приведены также величины I, вычисленные из корреляции (I5).

С другой стороны, существует хорошая корреляция

$$I = (153.56 \pm 5.43) + (39.49 \pm 4.89) \sum G_1^H + \\ + (0.62 \pm 0.61) \sum n_H^H(R^1) \quad (16)$$

$n = 7 \quad R = 0.9999 \quad S_0 = 1.67 \text{ ккал/моль}$
от которой значимо отклоняется точка для CH_3 .

Т а б л и ц а 3

Потенциалы ионизации^а I (ккал/моль) алкильных радикалов $R^1R^2R^3C^\bullet$ и теплоты образования^б ΔH_f° (ккал/моль) соответствующих карбониевых ионов $R^1R^2R^3C^+$ (газообразное состояние, 298°K)

| $R^1R^2R^3C^\bullet$ | I | I_{calc}^a | $R^1R^2R^3C^+$ | ΔH_f° | $\Delta H_f^{calc. b}$ |
|----------------------|-----------|--------------|----------------|--------------------|------------------------|
| H_3C^\bullet | 226.9±0.7 | 226.7 | H_3C^+ | 260.6±1.1 | 260.4 |
| $C_2H_5^\bullet$ | 193.3±1.2 | 191.5 | $H_5C_2^+$ | 218.5±1.5 | 217.2 |
| $n-C_3H_7^\bullet$ | 186.8±1.2 | 188.0 | $n-C_3H_7^+$ | 208.3±1.5 | 209.1 |
| $i-C_3H_7^\bullet$ | 174.1±1.2 | 175.5 | $i-C_3H_7^+$ | 192.2±1.5 | 193.1 |
| $n-C_4H_9^\bullet$ | 184.7±1.2 | 186.8 | $n-C_4H_9^+$ | 201.1±1.5 | 202.6 |
| $i-C_4H_9^\bullet$ | 184.7±1.2 | 183.6 | $i-C_4H_9^+$ | 197.9±1.5 | 197.3 |
| $s-C_4H_9^\bullet$ | 170.9±1.2 | 169.3 | $s-C_4H_9^+$ | 183.9±1.5 | 182.5 |
| $t-C_4H_9^\bullet$ | 159.8±1.2 | 159.8 | $t-C_4H_9^+$ | 167.9±1.5 | 167.9 |

^аИз работы¹⁵. Ошибки величин I взяты равными принятым в компиляции⁸. ^бВычислены из значений I и значений ΔH_f° для радикалов, рекомендованных в работе⁶. ^вВычислены по уравнению (1); соответствующие параметры взяты из табл.1. ^гОшибки рассчитаны по закону накопления. Неопределенность величин ΔH_f° радикалов принята равной ±0.9 ккал/моль (см.⁶). ^дВычислены по уравнению (15).

Согласно представлениям корреляционного анализа и ППЛ, параметры этой корреляции должны удовлетворять соотношениям $\rho^* = \alpha^* (\sigma_{Me_2C^+}^{H^*} - \sigma_{Me_2C^\bullet}^{H^*})$ и $h = h(c^+) - h(c^\bullet)$, где $h(c^+)$ и $h(c^\bullet)$ — чувствительности к гиперконъюгационному эффекту в конечном и начальном состояниях процесса ионизации.

Очевидно, что значение ρ^* в корреляции (16) слишком велико для того, чтобы соответствовать индукционному содержанию параметра. Из общих соображений следует, что эффект гиперконъюгации должен быть гораздо большим в случае карбониевых ионов, чем в случае соответствующих радикалов. Поэ-

тому величина соответствующего параметра в уравнении (16) должна быть значимой и отрицательной. В действительности этот параметр положителен, а кроме того незначим. Следовательно, это уравнение можно рассматривать как формальное, возникающее по причине закоррелированности между $\sum \psi(R^1)$ и $\sum \sum \psi(R^1)\psi(R^j)$ с одной стороны и $\sum n_H^\alpha(R^1)$ и $\sum \sigma_1$ для соответствующих заместителей с другой.

Г. Обсуждение результатов и некоторые выводы

1. Полученные результаты свидетельствуют о принципиальной применимости представлений, развитых¹⁻⁶ для валентно насыщенных соединений и алкильных радикалов, к ΔH_f° алифатических карбониевых ионов, а, следовательно, и к потенциалам ионизации соответствующих алкильных радикалов. Взаимодействия между заместителями и карбониевым центром в ионах $R^1R^2R^3C^+$ количественно описываются найденными из величин ΔH_f° алканов константами ψ соответствующих заместителей. Это еще раз указывает на определенную универсальность формального типа ψ -взаимодействия и констант ψ для заместителей. Реальная значимость вкладов, связанных с $\sum \sum \psi(R^1)\psi(R^j)$ и $\prod \psi(R^i)$, свидетельствует о том, что и в карбокатионах $R^1R^2R^3C^+$, как и в алканах $R^1R^2R^3R^4C$ и в отличие от радикалов $R^1R^2R^3C^\bullet$, взаимодействия между заместителями R^1 , R^2 и R^3 являются существенными.

2. В рамках модели (I) можно утверждать, что в алифатических карбониевых ионах кроме ψ -взаимодействия имеется дополнительное дестабилизирующее взаимодействие, чей вклад в $\Delta H_f^\circ(R^1R^2R^3C^+)$ пропорционален числу H-атомов при карбоний-ионном центре. Последнее взаимодействие формально аналогично наблюдаемому при корреляциях ΔH_f° алкинов и алкенов.

3. Гипотеза гиперконъюгационной стабилизации алифатических карбониевых ионов не подтверждается в рамках существующего объема данных (и их точности) для энтальпий образования, а приводит к заключению о наличии в молекулах $R^1R^2R^3C^+$ дестабилизирующего взаимодействия, описываемого той же математической моделью, что и гиперконъюгация.

4. Параметры корреляций для $\Delta H_f^\circ(R^1R^2R^3C^+)$ и $I(R^1R^2R^3C^\bullet)$, основанных на используемых в корреляционном анализе моделях индукционного и гиперконъюгационного взаимодействий, логически не соответствуют этим моделям. Следовательно, эти корреляции нужно, по-видимому, рассматривать как формальные, возникающие по причине высокой закоррелированности между шкалами различных постоянных.

5. Последнее обстоятельство, однако, не исключает возможности использования указанных корреляций для оценки неизвестных величин ΔH_f° и I разнообразных алифатических карбониевых ионов и соответствующих радикалов. Неопределенности таких оценок можно считать равными неопределенностям соответствующих корреляций. Следует заметить, что ошибки корреляций (см. табл.2) по уравнениям (8) и (10) меньше ошибок коррелируемых величин. Корреляции по уравнениям (8), (10), и (16) выгодно отличаются от корреляций, основанных на представлении о ψ -взаимодействии, меньшим числом подгоняемых параметров.

6. Уравнения (I) и (I4) также можно использовать для оценки величин ΔH_f° алифатических карбониевых ионов $R^1R^2R^3C^+$ и потенциалов ионизации алкильных радикалов $R^1R^2R^3C^\bullet$ с любыми алкильными* заместителями R^1 , для которых известны (см.^I) или могут быть рассчитаны константы ψ .

7. Основным источником экспериментальных оценок величин I радикалов, а, следовательно, и оценок величин ΔH_f° карбониевых ионов, является масс-спектрометрия. При анализе результатов экспериментальных измерений, как правило, используют различные упрощающие допущения, что ведет к неоднозначности и/или значительной неопределенности (например, см.⁷) получаемых оценок I и ΔH_f° . Поэтому найденные в настоящей работе корреляции могут служить дополнительными критериями выбора между альтернативными экспериментальными данными.

*Возможно, истинные значения ΔH_f° для карбокатионов с сильно разветвленными алкильными заместителями будут отклоняться от корреляции (I) в сторону дестабилизации, как то имеет место в случае алканов $R^1R^2R^3R^4C$.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Истомин Б.И., Палъм В.А., Реакц.способн.орг.соед., 9, 433 (1972)
2. Истомин Б.И., Палъм В.А., Реакц.способн.орг.соед., 9, 469 (1972)
3. Истомин Б.И., Палъм В.А., Реакц.способн.орг.соед., 9, 847 (1972)
4. Истомин Б.И., Палъм В.А., Реакц.способн.орг.соед., 10, 537 (1973)
5. Истомин Б.И., Палъм В.А., Реакц.способн.орг.соед., 10, 567 (1973)
6. Истомин Б.И., Реакц.способн.орг.соед., II, 157 (1974)
7. Franklin J.L., Dillard J.G., Rosenstock H.M., Herron J.T., Draxl K., Field F.H., Ionization Potentials, Appearance Potentials, and Heats of Formation Of Positive Ions, NSRDS - NBS 26, USA, 1969
8. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. Справочник, под.ред.В.Н. Кондратьева, "Наука", М., 1974
9. Cottrell T.L., The Strength of Chemical Bond, II Edn., Butterworths, L., 1959
10. Haney M.A., Franklin J.L., J.Chem.Phys., 48, 4093 (1968); Trans.Faraday Soc., 65, 1794 (1969)
11. Бетел Дж., Голд В., Карбониевые ионы, "Мир", М., 1970
12. Стрейтвизер Э., Ионизационные потенциалы в органической химии, в кн. "Современные проблемы физической органической химии", "Мир", М., 1967
13. Истомин Б.И., Реакц.способн.орг.соед., II, 171 (1974)
14. Истомин Б.И., Лобанов А.Д., Реакц.способн.орг.соед., II, 951, (1975).
15. Lossing F.P., Semeluk G.P., Can.J.Chem., 48, 955 (1970)
16. Good W.D., J.Chem.Thermodyn., 2, 237 (1970)

17. Сталл Д., Вестрам Э., Зинке Т., Химическая термодинамика органических соединений, "Мир", М., 1971
18. Айвазян С.А., Статистическое исследование зависимостей, "Металлургия", М., 1968
19. Мастеров В.А., Практика статистического планирования эксперимента в технологии биметаллов, гл. I, "Металлургия", М., 1974
20. Пальм В.А., в сб.: "Труды конференции по проблемам применения корреляционных уравнений в органической химии", т. I, стр. 3-66, Тарту, 1966
21. Пальм В.А., Реакц. способ. орг. соедин., I, 7 (1963)
22. Пальм В.А., Основы количественной теории органических реакций, "Химия", Л., 1967
23. Muller N., Mulliken K.S., J. Am. Chem. Soc., 80, 3489 (1958)
24. Столяров В.В., в кн.: "Современные проблемы органической химии", под ред. И.А. Дьяконова, Б.В. Иоффе, стр. 5-44, Издательство ЛГУ, Л., 1969; см. также приведенные там ссылки
25. Kreevoy M.M., Taft R.W., J. Am. Chem. Soc., 77, 5590 (1955)
26. Taft R.W., Kreevoy M.M., J. Am. Chem. Soc., 79, 4011 (1957)
27. Kreevoy M.M., Eyring H., J. Am. Chem. Soc., 79, 5121 (1957)
28. Маррел Дж., Кеттл С., Теддер Дж., Теория валентности, гл. I6, "Мир", М., 1968
29. Истомин Б.И., Пальм В.А., Реакц. способн. орг. соедин., 9, 1089 (1972)
30. Истомин Б.И., Пальм В.А., Реакц. способн. орг. соедин., 9, 1105 (1972)
31. Коппель И.А., Карельсон М.М., Пальм В.А., Реакц. способн. орг. соедин., 10, 497 (1973)
32. Истомин Б.И., Пальм В.А., Реакц. способн. орг. соедин., 10, 583 (1973)

КОРРЕЛЯЦИОННЫЙ МЕТОД ОЦЕНКИ ЭНТАЛЬПИЙ ОБРАЗОВАНИЯ СВОБОДНЫХ РАДИКАЛОВ ИЗ ЭНЕР- ГИЙ ГОМОЛИТИЧЕСКОЙ ДИССОЦИАЦИИ СВЯЗЕЙ

Б.И.Истомин, А.Д.Лобанов

Химический факультет, Иркутский государст-
венный университет им.А.А.Жданова, Иркутск

Поступило 14 апреля 1975 г.

Из-за систематических и/или случайных ошибок в экспериментальных оценках энергий гомолитической диссоциации связей и теплот образования органических соединений тривиальное тождество (1) на практике превращается в корреляции (2) или (3). Эти корреляции использованы для оценки $\Delta H_F^0(298^\circ\text{K}, \text{г})$ 10 свободных радикалов: CH_3^\bullet , $\text{C}_2\text{H}_5^\bullet$, $i\text{-C}_3\text{H}_7^\bullet$, $t\text{-C}_4\text{H}_9^\bullet$, OH^\bullet , CCl_3^\bullet , CF_3^\bullet , $\text{C}_6\text{H}_5^\bullet$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2^\bullet$ и $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2^\bullet$ (см. табл. 3). Для алкильных радикалов полученные оценки ΔH_F^0 хорошо согласуются с вычисленными из корреляций $\Delta H_F^0(\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{C}^\bullet) - \sum \Delta H_F^0(\text{R}^i\text{H}) = f(\sum \varphi^i)$. Этот факт, а также хорошее согласие настоящей оценки $\Delta H_F^0(\text{OH}^\bullet)$ с литературными дает возможность рекомендовать в качестве наилучших полученные здесь оценки ΔH_F^0 для остальных радикалов.

Традиционный способ (например, см. 1-4) оценки величины $\Delta H_F^0(298^\circ\text{K}, \text{г})$ для какого-либо свободного радикала X^\bullet из энергии D_{298}^0 диссоциации связи X-Y требует надежного знания величины $\Delta H_F^0(\text{Y}^\bullet)$, что возможно для многих атомов (см. 5), но лишь для некоторых радикалов. Вместе с тем, величину $\Delta H_F^0(\text{X}^\bullet)$ можно оценить из $D_{298}^0(\text{X-Y}_1)$ для различных Y_1 простым методом, не требующим априорного знания $\Delta H_F^0(\text{Y}_1^\bullet)$.

Тривиальное тождество

$$D^{\circ}(X-Y_1) - D^{\circ}(H-Y_1) = [\Delta H_f^{\circ}(X^{\circ}) - \Delta H_f^{\circ}(H)] - [\Delta H_f^{\circ}(XY_1) - \Delta H_f^{\circ}(HY_1)] \quad (1)$$

из-за систематических и/или случайных (см. 6-8) в экспериментальных оценках энергий диссоциации и энтальпий образования на практике превращается в линейную корреляцию*

$$\Delta D^{\circ}(X-Y_1) = a_0 + a_1 \Delta \Delta H_f^{\circ}(XY_1) \quad (2)$$

или

$$\Delta \Delta H_f^{\circ}(XY_1) = a_0 + a_1 \Delta D^{\circ}(X-Y_1) \quad (3)$$

где $\Delta D^{\circ}(X-Y_1) = D^{\circ}(X-Y_1) - D^{\circ}(H-Y_1)$ и $\Delta \Delta H_f^{\circ}(XY_1) = \Delta H_f^{\circ}(XY_1) - \Delta H_f^{\circ}(HY_1)$.

Регрессионный анализ в рамках уравнений (2) и (3) экспериментальных данных по энергиям диссоциации связей $X-Y_1$ и $H-Y_1$ и энтальпиям образования соединений XY_1 и HY_1 для различных Y_1 позволяет получить оптимальную** статистическую оценку $\Delta H_f^{\circ}(X^{\circ})$.

На коэффициент a_1 корреляций (2) и (3) тождеством (1) налагается ограничение $a_1 = -1.0$. Если для некоторого радикала X° расчетное значение a_1 в пределах его неопределенности удовлетворяет этому ограничению, то оценку величины $\Delta H_f^{\circ}(X^{\circ})$ можно получить из значения $a_0 = \Delta H_f^{\circ}(X^{\circ}) - \Delta H_f^{\circ}(H)$, принимая, что $s/\Delta H_f^{\circ}(X^{\circ}) = s(a_0)$, где s - эмпирический стандарт, т.к. величина $\Delta H_f^{\circ}(H)$ известна с большой точностью (см. 5).

В работе⁶ для 58 связей отобраны наиболее надежные*** из

*Термин "Корреляция" использован (см. 42) здесь потому, что экспериментальные оценки величин $D^{\circ}(X-Y_1)$, $D^{\circ}(H-Y_1)$, $\Delta H_f^{\circ}(XY_1)$ и $\Delta H_f^{\circ}(HY_1)$, а тем более величины $\Delta D^{\circ}(X-Y_1)$ и $\Delta \Delta H_f^{\circ}(XY_1)$, являются случайными по своей сути, т.к. зависят от совокупностей факторов, неконтролируемых (или трудно контролируемых) в условиях эксперимента.

**С точки зрения всего объема существующих экспериментальных данных и их реальной точности.

***В рамках предложенного в цитируемой работе критерия.

имеющихся в литературе экспериментальные оценки энергий D_{298}° гомолитической диссоциации. В настоящей работе эти значения D_{298}° использованы для оценки с помощью корреляций (2) и (3) величин $\Delta H_f^{\circ}(298^{\circ}\text{K}, \text{г})$ для свободных радикалов^ж $\text{X}^{\bullet} = \text{CH}_3^{\bullet}, \text{C}_2\text{H}_5^{\bullet}, 1\text{-C}_3\text{H}_7^{\bullet}, \text{t-C}_4\text{H}_9^{\bullet}, \text{OH}^{\bullet\text{ж}}, \text{CCl}_3^{\bullet}, \text{CF}_3^{\bullet}, \text{C}_6\text{H}_5^{\bullet}, \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2^{\bullet}$ и $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2^{\bullet}$. Для связей $\text{H}-\text{Y}_1$, где $\text{Y}_1 = \text{H}, \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{SH}, \text{NH}_2$ и $\text{OH}^{\text{ж}}$ приняты те же значения D_{298}° , что и в работе⁶. При расчете величин $\Delta\Delta H_f^{\circ}(\text{X}\text{Y}_1)$ значения ΔH_f° для изомерных пентанов взяты у Гуда⁹, для остальных алканов — из компиляции¹⁰. Для прочих органических соединений использованы отобранные в работах^{7,8,11} значения $\Delta H_f^{\circ}(298^{\circ}\text{K}, \text{г})$.

Значения коэффициентов a_0 и a_1 корреляций (2) и (3), а также показатели α_0 и γ , вычисленные методом наименьших квадратов на ЭЦВМ "БЭСМ-4", сведены в табл. I и 2. При статистических оценках использован 5%-ный уровень значимости. На рис. I показана корреляция в рамках уравнения (2) для радикала CH_3^{\bullet} . Кроме 14 точек, соответствующих отобранным в работе⁶ и использованным здесь для расчета параметров корреляций значениям $D^{\circ}(\text{CH}_3-\text{Y}_1)$, приведены также точки, отвечающие тем литературным оценкам величин $D^{\circ}(\text{CH}_3-\text{Y}_1)$, которые либо не удовлетворяли критерию верификации⁶ и были исключены, как содержащие значительные систематические и/или случайные ошибки, либо попали в интервалы $[-4; -2]$ и $[+2; +4]$ ккал/моль вокруг верификационной прямой (см.⁶).

Обратимся к табл. I и 2. Проверка с помощью t -теста (см. I²; аналогично^{7,8}) показала, что для уравнений (2) и (3) при всех X^{\bullet} действительно $a_1 = -1.00$ в пределах неопределен-

^жТ.е. только для тех радикалов, для которых в рамках корреляций (2) и (3) можно получить по крайней мере три точки.

^{жж}При $\text{X}^{\bullet} \neq \text{OH}^{\bullet}$ для $\text{Y}_1 = \text{OH}$ в настоящей работе использовано значение $\Delta H_f^{\circ}(\text{OH})$, принятое в работе⁶. При $\text{X}^{\bullet} = \text{OH}^{\bullet}$ величина $\Delta H_f^{\circ}(\text{OH})$ рассматривалась неизвестной. Из табл. 3 очевидно, что найденная здесь величина $\Delta H_f^{\circ}(\text{OH})$ не отличается от ранее нами принятой.

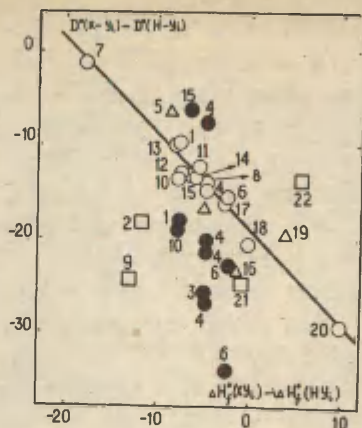


Рис.1. Корреляция (2) для $X^* = \text{CH}_3$. \circ - точки, отвечающие наиболее надежным оценкам D_{298}° для конкретных связей; \bullet - точки, полученные из оценок D_{298}° , альтернативных отобраным D_{298}° для тех же связей; Δ - точки, вычисленные по значениям D° , лежащим в интервалах $[-4; -2]$ и $[+2; +4]$ ккал/моль вокруг верификационной линии; \square - точки, отвечающие исключенным оценкам D° . $Y_1 =$: 1. $\text{CH}_2=\text{CH}^*$; 2. CH_3CO^* ; 3. $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2^*$; 4. $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2^*$; 5. CF_3^* ; 6. CH_3^* ; 7. H^* ; 8. C_2H_5^* ; 9. CN^* ; 10. C_6H_5^* ; 11. $n\text{-C}_3\text{H}_7^*$; 12. $i\text{-C}_3\text{H}_7^*$; 13. $t\text{-C}_4\text{H}_9^*$; 14. $(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}^*$; 15. CH_2CN^* ; 16. Cl^* ; 17. I^* ; 18. Br^* ; 19. CH_3O^* ; 20. HO^* ; 21. SH^* ; 22. NH_2^* .

ности. Следовательно, параметры $a_0(2)$ и $a_0(3)$ можно использовать для оценки величин $\Delta H_f^\circ(X^*)$.

Для каждого из X^* вычисленные значения $a_I(2)$ и $a_I(3)$ отклоняются от теоретического значения $a_I = -1.00$ в разные стороны, но примерно на одну и ту же величину. Оценки параметров a_0 и a_I в однопараметровых корреляциях взаимосвязаны (см. 12): случайное занижение a_I приводит к завы-

Таблица I

Показатели корреляции и коэффициенты уравнения (2) для различных X° . Оценки величин $\Delta H_f^{\circ}(X)$ (газообразное состояние, 298°K)

| X | $a_0(2)$ | $a_1(2)$ | n^a | r^b | s_0^b | $\Delta H_f^{\circ}(X)^c$ |
|---------------------|-------------|------------|-----------------|-------|---------|---------------------------|
| CH_3 | -19.2±0.4 | -1.01±0.06 | 14 ^d | 0.983 | 1.2 | 32.9±0.4 |
| C_2H_5 | -27.7±0.7 | -1.05±0.06 | 6 ^e | 0.993 | 1.0 | 24.4±0.7 |
| $i-C_3H_7$ | -37.0±2.3 | -1.10±0.12 | 4 ^ж | 0.988 | 1.0 | 15.1±2.3 |
| $t-C_4H_9$ | -41.5±1.8 | -0.86±0.07 | 5 ^з | 0.990 | 0.6 | 10.6±1.8 |
| HO° | -41.5±0.9 | -0.97±0.03 | 6 ^и | 0.998 | 1.3 | 10.6±0.9 |
| CCl_3 | -38.8±0.7 | -1.08±0.05 | 3 ^к | 0.999 | 0.9 | 13.3±0.7 |
| CF_3 | -159.6±10.9 | -0.96±0.07 | 5 ^л | 0.992 | 1.2 | -107.5±10.9 |
| C_6H_5 | 21.6±2.9 | -1.10±0.10 | 4 ^м | 0.992 | 1.2 | 73.7±2.9 |
| $C_6H_5CH_2$ | -6.7±0.9 | -1.04±0.04 | 5 ^н | 0.998 | 0.5 | 45.4±0.9 |
| $CH_2=CH$ CH_2 | -15.4±3.1 | -1.11±0.26 | 3 ^o | 0.973 | 2.0 | 36.7±3.1 |

^aЧисло Y_1 . ^bКоэффициент корреляции. ^BСтандарт корреляции в целом; ккал/моль. ^ГКкал/моль; $\Delta H_f^{\circ}(X^{\circ}) = a_0 + \Delta H_f^{\circ}(H)$. $\Delta H_f^{\circ}(H) = 52.1$ ккал/моль. ^д $Y_1 = H, CH_3, C_2H_5, i-C_3H_7, i-C_3H_7, t-C_4H_9, (CH_3)_2CH(CH_3)CH, CH_2=CH, C_6H_5CH_2, C_6H_5, CH_3CH_2, I, Br, OH$. ^е $Y_1 = H, CH_3, C_6H_5CH_2, I, Br, OH$. Уч-ет точки для $Y_1 = Cl$ ухудшает корреляцию ($r = 0.967$ и $s(a_0) = 1.0$ ккал/моль). ^ж $Y_1 = H, CH_3, i-C_3H_7, t-C_4H_9$. ^з $Y_1 = H, CH_3, i-C_3H_7, t-C_4H_9, CH_2=CHCH_2$. ^и $Y_1 = H, CH_3, C_2H_5, Cl, I, Br$. ^к $Y_1 = H, Cl, Br$. ^л $Y_1 = H, CF_3, F, Cl, Br$. ^м $Y_1 = H, CH_3, Br, I$. ^н $Y_1 = H, CH_3, Br, I$. ^o $Y_1 = H, t-C_4H_9, CH_2=CHCH_2$.

шению a_0 и наоборот.

Найденные значения $a_1(2)$ и $a_1(3)$ являются, по-существу, крайними (левой и правой, или наоборот) оценками истинного значения a_1 , лежащего между ними. Следовательно, для каждого X° значения $a_0(2)$ и $a_0(3)$ также можно рассматривать как крайние (правую и левую или наоборот) оценки истинного значения параметра a_0 , лежащего между ними.

Таблица 2

Показатели корреляции и коэффициенты уравнения (3) для различных X° . Оценки величин $\Delta H_f^\circ(X)$ (газообразное состояние, 298°K)

| X° | $a_0(3)$ | $a_1(3)$ | n^a | r^b | s_0^B | $\Delta H_f^\circ(X)^\Gamma$ |
|---------------------------|------------------|------------------|-----------------|-------|---------|------------------------------|
| CH_3 | -18.4 \pm 0.8 | -0.95 \pm 0.05 | 14 ^d | 0.983 | 1.1 | 33.7 \pm 0.8 |
| C_2H_5 | -26.1 \pm 1.1 | -0.94 \pm 0.06 | 6 ^d | 0.993 | 0.9 | 26.0 \pm 1.1 |
| $i-C_3H_7$ | -33.3 \pm 1.7 | -0.89 \pm 0.10 | 4 ^d | 0.988 | 0.8 | 18.8 \pm 1.7 |
| $t-C_4H_9$ | -47.7 \pm 2.0 | -1.14 \pm 0.10 | 5 ^d | 0.990 | 0.7 | 4.4 \pm 2.0 |
| OH° | -42.9 \pm 0.7 | -1.03 \pm 0.03 | 6 ^d | 0.998 | 1.3 | 9.2 \pm 0.7 |
| CCl_3 | -36.0 \pm 1.3 | -0.93 \pm 0.04 | 3 ^d | 0.999 | 0.8 | 16.1 \pm 1.3 |
| CF_3 | -164.9 \pm 0.4 | -1.03 \pm 0.03 | 4 ^e | 0.999 | 0.4 | -112.8 \pm 0.4 |
| C_6H_5 | 19.8 \pm 1.0 | -0.90 \pm 0.07 | 4 ^d | 0.992 | 1.1 | 71.9 \pm 1.0 |
| $C_6H_5CH_2$ | -6.3 \pm 1.1 | -0.95 \pm 0.04 | 5 ^d | 0.998 | 0.5 | 45.8 \pm 1.1 |
| $CH_2=CH^\circ$ CH_2 | -9.9 \pm 5.1 | -0.86 \pm 0.20 | 3 ^d | 0.973 | 1.8 | 42.2 \pm 5.1 |

^aчисло y_1 . ^bКоэффициент корреляции. ^BСтандарт корреляции в целом. Γ° ккал/моль $\Delta H_f^\circ(X^\circ) = a_0 + \Delta H_f^\circ(H)$. $\Delta H_f^\circ(H) = 52.1$ ккал/моль. ^dНабор заместителей y_1 тот же, что и для соответствующей корреляции по уравнению (2); см. табл. I. ^e $y_1 = H, F, Cl, Br$.

Большое различие ошибок $s(a_0)$ для оценок параметров a_0 , получаемых для одного X° из корреляций (2) и (3) (см. табл. I и 2), является следствием формулы $s(a_0) = s_0^2 \sum z_1^2 / \sum (z_1 - \bar{z})^2$, - где z_1 - аргумент ($\Delta \Delta H_f^\circ(Xy_1)$ для корреляции (2) и $\Delta D(X-y_1)$ для корреляции (3)), а s_0 - стандарт корреляции в целом, - используемой в методе наименьших квадратов для вычисления ошибки свободного члена уравнения вида $l_1 = a_0 + a_1 z_1$. Так, например, для радикала CF_3 в корреляции (3) $\sum z_1^2 = \sum (\Delta D^\circ)^2 \approx 760$ при интервале изменения ΔD° от -17.5 до +2.0 ккал/моль, тогда как в корреляции (2) $\sum z_1^2 = \sum (\Delta \Delta H_f^\circ)^2 \approx 120200$ при интервале изменения $\Delta \Delta H_f^\circ$ от -167 до +148 ккал/моль. И, как следствие такого различия сумм $\sum z_1^2$, $s(a_0) = 70.4$ ккал/моль для корреляции (3), но $s(a_0) = 710.9$ ккал/моль для корреляции (2). Следовательно,

при одинаковых интервалах изменения аргументов и одинаковых числах степеней свободы меньшую ошибку в общем случае будет иметь свободный член той корреляции (регрессии), аргумент для которой имеет меньшую абсолютную величину.

В табл.1 и 2 приведены оценки величин $\Delta H_f^0(X)$, вычисленные из найденных значений $a_0(2)$ и $a_0(3)$. Эти оценки также можно рассматривать как крайние (слева и справа, или наоборот) оценки истинных значений ΔH_f^0 соответствующих радикалов, сопряженные со случайными ошибками. С другой стороны, эти оценки $\Delta H_f^0(X)$ для каждого X можно рассматривать как результаты двух неравноточных серий измерений с ошибками $s(a_0(2))$ и $s(a_0(3))$ и числом степеней свободы $f = n-2$, где n — число точек в корреляциях. В таком случае, более достоверную оценку истинного значения ΔH_f^0 и его ошибки дает процедура взвешивания¹³.

Для случая результатов l_1 и l_2 двух неравноточных серий измерений с эмпирическими стандартами s_1 и s_2 соответственно средневзвешенная оценка \bar{l} истинного значения измеряемой величины имеет вид

$$\bar{l} = (p_1 l_1 + p_2 l_2) / (p_1 + p_2)$$

причем

$$s^2(\bar{l}) = (p_1(l_1 - \bar{l})^2 + p_2(l_2 - \bar{l})^2) / (p_1 + p_2)$$

где $p_i = m_i / s_i$ — вес, а m_i и s_i — количество измерений (в нашем случае $m_i = f_i$) и ошибка для результата l_i . Отрицательной стороной такой процедуры является тот факт, что оценка \bar{l} имеет только одну степень свободы.

Взвешенные оценки значений $\Delta H_f^0(X^*)$, вычисленные по выше приведенным формулам, сведены в табл.3, где сопоставлены с литературными оценками теплот образования рассмотренных радикалов.

Обращает внимание факт великолепного совпадения найденных здесь оценок ΔH_f^0 для алкильных радикалов с соответствующими величинами, вычисленными в работе¹⁴ из корреляции $\Delta \Delta H_f^0(R^1 R^2 R^3 C^*) = f(\sum f^1)$ и рекомендованными нами ранее в качестве наилучших оценок истинных значений их энтальпий образования. Найденная здесь оценка $\Delta H_f^0(OH)$ также хорошо

Таблица 3

Средневзвешенные из найденных по корреляциям (2) и (3) оценки величин $\Delta H_f^\circ(298^\circ\text{K}, \text{г})$ радикалов X^\bullet и их сопоставление с литературными оценками

| радикал X^\bullet | средневзвешенное значение $\Delta H_f^\circ(X^\bullet)$ | Другие оценки |
|-----------------------------------|--|---|
| CH_3 | 33.06 ± 0.32 | $33.7 \pm 0.9^{I4, a}$ |
| C_2H_5 | 24.86 ± 0.72 | $25.2 \pm 0.9^{I4, a}$ |
| $i\text{-C}_3\text{H}_7$ | 17.48 ± 1.77 | $18.1 \pm 0.9^{I4, a}$ |
| $t\text{-C}_4\text{H}_9$ | 7.83 ± 0.08 | $8.1 \pm 0.9^{I4, a}$ |
| OH^\bullet | 9.73 ± 0.69 | $9.3^{I, 2}; 9.3^{II}^{I5}; 9.3^{I6}; 9.33^{I7}; 8.9^{I8}$ |
| CCl_3 | 13.93 ± 1.17 | $18.5^{I}; 18.6 \pm 2^2; 13.5 \pm 3^{I9}; 19.7 \pm 1.4^{20}; 19.89^{21}; 17^{22}; 13.1 \pm 2^{23}; 13 \pm 4^{24}; 18.7^2$ |
| CF_3 | -112.79 ± 0.24 | $-112.5^{I}; -111 \pm 2^2; -115.7^{I7}; -117 \pm 2^{I9}; -113.0 \pm 3.0^{31}; -113.9 \pm 4^{23}; -114 \pm 4^{24}; -112.5^{25}; -105^{26}; -123.37^{27}; -112.6 \pm 1.2^{28}; -102.5 \pm 3^{29}$ |
| C_6H_5 | 72.09 ± 0.55 | $72 \pm 2^2; 77.1 \pm 2.0^{31}; 80.0 \pm 1.0^{32}; 69.6^{33};$ |
| $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ | 45.56 ± 0.20 | $45 \pm 1^{I}; 45.0 \pm 1^2; 39.7^{34}; 43.1^{35}; 46.5 \pm 2^{36}; 47^{37}; 44.9^{38}; 44.5^{39}; 44.1^{40}$ |
| $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2$ | 38.21 ± 2.44 | $40.6 \pm 1^{I, 37}; 38.0 \pm 1^2; 37.9 \pm 2^{36}; 38^{37}; 38.4 \pm 1.5^{41}$ |

^aСуществующие в литературе оценки ΔH_f° для этих радикалов и соответствующая библиография сведены в работе ^{I4}.

согласуется с принятыми в литературе. Для остальных радикалов наши оценки ΔH_f° согласуются лишь с некоторыми из имеющихся в литературе (см. табл. 3). Различие литературных оценок для одного и того же радикала связано с наличием систематических и/или случайных ошибок в оценках D_{298}° , использованных разными авторами для вычисления ΔH_f° радикалов традиционным методом.

Для $1-C_3H_7$, $t-C_4H_9$, CCl_3 , и $CH_2=CHCH_2$, найденные в настоящей работе, оценки ΔH_f° имеют значительную расчетную неопределенность. Однако хорошее согласие настоящих оценок ΔH_f° для алкильных радикалов (в том числе и для $1-C_3H_7$ и $t-C_4H_9$) с полученными другим методом¹⁴, а также согласие настоящей оценки $\Delta H_f^\circ(OH)$ с литературными дают полное основание не придавать этим неопределенностям специального значения*. Следовательно, полученные здесь оценки $\Delta H_f^\circ(298^\circ K, g)$ радикалов CCl_3 , CF_3 , C_6H_5 , $C_6H_5CH_2$ и $CH_2=CHCH_2$ могут быть рекомендованы в качестве наилучших оценок энтальпий образования этих соединений. Сопоставление настоящих оценок ΔH_f° для алкильных радикалов с найденными в работе¹⁴ позволяют оценить неопределенность найденных здесь значений ΔH_f° для CCl_3 и $CH_2=CHCH_2$ — ± 1.0 ккал/моль.

Л и т е р а т у р а

1. Бенсон С., Термохимическая кинетика, "Мир", М., 1971
2. Kerr J.A., Chem.Revs., 66, 502 (1966)
3. Мортимер К., Теплоты реакций и прочность связей, гл.7, "Мир", М., 1964
4. Cottrell T.L., The Strength of Chemical Bond, II edn., Butterworths, L., 1958
5. Карапетьянц М.Х., Карапетьянц М.Л., Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ, "Химия", М., 1968
6. Истомин Б.И., Реакц. способн. орг. соед., II, 171 (1974)

*Тем более, что неопределенность параметров $a_0(2)$ и $a_0(3)$ сильно зависит от абсолютных значений аргумента; см. выше.

7. Истомин Б.И., Пальм В.А., Реакц.способн. орг. соедин., 9, 469 (1972)
8. Истомин Б.И., Пальм В.А., Реакц.способн.орг.соед., 9, 847 (1972)
9. Good W.D., J.Chem. Thermodyn., 2, 237 (1970)
10. Сталл Д., Вестрам Э., Синке Г., Химическая термодинамика органических соединений, "Мир", М., 1971
11. Истомин Б.И., Пальм В.А., Реакц.способн.орг.соед., 10, 583 (1973)
12. Налимов В.В., Применение математической статистики при анализе вещества, гл.8, Физматгиз, М., 1960
13. Румшиский Л.З., Математическая обработка результатов эксперимента, гл.2, §§ 2.2, стр.32-33, "Наука", М., 1971
14. Истомин Б.И., Реакц.способн.орг.соед., 11, 157 (1974)
15. Термодинамические константы веществ, Справочник, т.1, под ред.В.П. Глушко и др., ВИНТИ АН СССР, М., 1966
16. Wagman D.D., Evans W.H., Halow J., Parker V.B., Bailey S.M., Schumm R.H., NBS Technical Note 270-1, 1965
17. JANAF Thermodynamical Tables, P.B.-168370, Clearing-house, US Department of Commerce (NBS), 1965
18. Gray P., Trans.Faraday Soc., 55, 408 (1959)
19. Farmer J.B., Henderson I.H.S., Lossing P.D., Marsden D.G.H., J.Chem.Phys., 24, 348 (1956)
20. Benson S.W., J.Chem.Phys., 41, 2044 (1965)
21. Термические константы веществ, Справочник, т.4, под редакцией В.П.Глушко и др., ВИНТИ АН СССР, М., 1970
22. Lossing P.P., Bull.Soc.Chim.Belges, 81, 125 (1972)
23. Poon R., Tait K.B., J.Chem.Soc., Faraday, I, 1121 (1972)
24. Martin R.H., Lampe F.W., Taft R.W., J.Am.Chem.Soc., 88, 1353 (1966)
25. Furuyama S., Golden D.M., Benson S.W., J.Am. Chem. Soc., 91, 7564 (1969)
26. Tschuikow-Roux E., J.Phys.Chem., 69, 1075 (1965)

27. Lifshitz G., Long F.A., J. Phys. Chem., 69 3731 (1965).
28. Coomber J., Whittle E., Trans.Faraday Soc., 63, 1394 (1967)
29. Ehlert T.C., J.Phys.Chem., 73, 949 (1969)
30. Berces T., Marta F., Szilagyi I., J.Chem.Soc., Faraday,I, 68, 865 (1972)
31. Chamberlain G.A., Whittle E., Trans.Faraday Soc., 67, 2077 (1971)
32. Rodgers A.S., Golden D.M., Benson S.W., J.Am.Chem.Soc., 89, 4578 (1967)
33. Szwarc M., Williams D., J.Chem.Phys., 20, 1171 (1952)
34. Ashcroft S.J., Carson A.S., Pedley J.B., Trans. Faraday Soc., 59, 2713 (1963)
35. Busfield W.K., Ivin K.J., Mackle H., O'Hare P.A.G., Trans.Faraday Soc., 57, 1064 (1961)
36. Tsang W., Int.J.Chem.Kinetics, I, 245 (1969)
37. Golden D.M., Rodgers S.W., Benson S.W., J.Am.Chem. Soc., 88, 3196 (1966)
38. Price S.J.W., Can.J.Chem., 40, 1310 (1962)
39. Esteban G.L., Kerr J.A., Trotman-Dickenson A.F., J. Chem.Soc., 3873 (1963)
40. Walsh R., Golden D.M., Benson S.W., J.Am.Chem.Soc., 88, 650 (1966)
41. Trenwith A.B., Trans.Faraday Soc., 66, 2805 (1970)
42. Айвазян С.А., Статистическое исследование зависимостей, гл.2, "Металлургия", М., 1968

КОРРЕЛЯЦИОННЫЙ АНАЛИЗ ВЗАИМОСВЯЗИ МЕЖДУ ПОСТОЯННЫМИ E_s^O И E_s И СТРОЕНИЕМ СООТВЕТСТВУЮЩИХ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ

Б.И. Истомин, В.А. Баранский

Химический факультет, Иркутский государственный университет им. А.А. Жданова, Иркутск, 664003

Поступило 14 апреля 1975 г.

Осуществлен корреляционный анализ взаимосвязи постоянных E_s^O и E_s со строением соответствующих алкильных и электроотрицательных заместителей в рамках: а) ППЛ и концепции однородности типа E_s^O -взаимодействия; б) многопараметровой перекрестной корреляции с произвольными (с точки зрения концепции однородности) коэффициентами; в) формальных корреляций с числами α -, β - и γ -связей, отличных от связей элемент-водород, в соответствующих заместителях; г) корреляции с вандерваальсовыми радиусами заместителей. Показана высокая закоррелированность шкал постоянных E_s^O и E_s как для алкильных, так и для электроотрицательных заместителей.

Столкнувшись с необходимостью надежной оценки констант E_s^O и E_s для ряда заместителей, мы хотели использовать для этой цели какую-либо хорошую* корреляцию (следующую из каких-либо априорных представлений, полумпирическую или эмпирическую, неформальную или совершенно формальную) между строением различных алкильных и электроотрицательных заместителей и соответствующими постоянными E_s^O и E_s . Результаты поиска таких корреляций изложены ниже. Используемые значения постоянных E_s^O и E_s взяты из компиляций¹⁻². Ра-

*В смысле статистических показателей $R(r)$ и $S_0(s_0)$.

счета выполнены по программе многомерного регрессионного анализа "Регран-1" на ЭЦВМ "БСЭМ-4". Для статистических оценок использован 95%-ный уровень доверительной вероятности. Величины $E_s^0(E_s)$ рассматривались как случайные результаты единичных измерений.

1. Применение ППЛ к постоянным E_s^0

При однородности формального типа (механизма) взаимодействия, описываемого постоянными E_s^0 (E_s^0 - взаимодействия), эти постоянные должны удовлетворять³⁻⁵ уравнению

$$E_s^0(R_1 R_2 R_3 C) = a_0 + a_1 \sum_i E_s^0(R_i) + a_2 \sum_{i \neq j} E_s^0(R_i) E_s^0(R_j) + a_3 \prod_i E_s^0(R_i) \quad (1)$$

где R_1, R_2, R_3 - водород, алкильные или электроотрицательные заместители; $a_0 + a_3$ - константы; $i, j = 1, 2, 3$ при $i \neq j$. ППЛ требует³⁻⁵ соблюдения равенств $a_0 = E_s^0(C(CH_3)_3)$, $a_3 = a_1^3$ и $a_2 = a_1^2$, где $a_1 = Z_C^E$ - постоянная, являющаяся мерой проводимости E_s^0 -взаимодействия через C-атом.

E_s^0 -взаимодействие является⁶ частью Υ -взаимодействия⁷ и связано в основном с водородным напряжением⁶. Υ -взаимодействие, по меньшей мере для алкильных заместителей, является⁸ формально однородным. К водородному напряжению ППЛ также применимо⁶. Поэтому можно ожидать, что E_s^0 -взаимодействие также является формально однородным^{*}, хотя в литературе имеются указания (см.^{3,5}) на его неоднородность. Расширенная проверка применимости уравнения (1) осуществлена нами на величинах E_s^0 23 алкильных и 9 электроотрицательных заместителей типа CH_2CH_2X , где X - функциональная группа. Результаты сведены в табл. I.

Очевидно, что уравнение (1) плохо описывает значения E_s^0 как для алкильных и электроотрицательных заместителей, так и только для алкильных заместителей, если предположить

*Безотносительно к тем физическим моделям, в рамках которых этот тип взаимодействия интерпретируется.

Таблица I

Результаты корреляционной обработки по уравнению (I)
 постоянных $E_{\text{в}}^{\circ}(R_1R_2R_3C)$

| ТИП замести- теля | a_0 | a_I | a_2 | a_3 | n | R | S_0^e |
|--|------------------|-----------------|------------------|-----------------|-----------------|-------|---------|
| алкилы ^а | -0.970 ±0.230 | 0.888 ±0.183 | -0.037 ±0.204 | 0.213 ±1.036 | 20 ^Г | 0.834 | 0.837 |
| алкилы+элек- троотрицате- льные ^б | -0.943 ±0.159 | 0.733 ±0.145 | 0.184 ±0.172 | 0.054 ±0.793 | 30 ^Д | 0.842 | 0.644 |
| трет. ^в алкилы | -2.061 ±0.322 | 0.884 ±0.242 | 0.258 ±0.244 | 85.72 ±24.83 | 6 | 0.979 | 0.580 |

^а CH_3 , C_2H_5 , $n\text{-C}_3\text{H}_7$, $n\text{-C}_4\text{H}_9$, $n\text{-C}_5\text{H}_{11}$, $n\text{-C}_6\text{H}_{13}$, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_{11}$, $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5$, $\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, $\text{CH}(n\text{-C}_3\text{H}_7)_2$, $\text{CH}/\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2/2$, $\text{CH}/\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3/2$, $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{CH}_3)_3$, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$, $\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, $\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$, $\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$, $\text{C}(\text{CH}_3)/\text{C}(\text{CH}_3)_3/\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$. ^бЭлектроотрицательные заместители: $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$, $\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COCCH}_3$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$, $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OH}$. ^вТретичные алкилы из числа выше перечисленных. ^ГИз-за значимого отклонения исключена точка для $\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$. ^ДПо указанной в сноске (Г) причине исключены точки для $\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, $\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$. ^еЗдесь и ниже - эмпирический стандарт корреляции в целом.

различные* формальные типы $E_{\text{в}}^{\circ}$ -взаимодействия для алкильных и электроотрицательных заместителей соответственно.

Следовательно, описываемое константами $E_{\text{в}}^{\circ}$ взаимодействие действительно не является однородным (даже в грубом приближении), а приведенные в табл. I корреляции не могут быть использованы (из-за низких статистических показателей) для надежной оценки отсутствующих в литературе значений этих по-

*Как то имеет место для индукционного взаимодействия (см.⁵).

стоянных. В табл. I обращает внимание корреляция для третичных алкильных заместителей. Её свободный член совпадает с величиной E_s^0 для $t-C_4H_9$, как того требует ППД. Однако коэффициенты $a_1 + a_3$ не удовлетворяют требованиям ППД, хотя закоррелированность между аргументами невелика.

2. Многопараметровые перекрестные корреляции с произвольными коэффициентами

В работе⁹ исследована возможность описания констант $E_s(R_1R_2R_3C)$ как аддитивной суммы

$$E_s(R_1R_2R_3C) = a_0 + a_1E_s(R_1) + a_2E_s(R_2) + a_3E_s(R_3) \quad (2)$$

с произвольными коэффициентами $a_0 + a_3$ при условии $E_s(R_1) \gg E_s(R_2) \gg E_s(R_3)$. Для 26 алкильных заместителей авторами

Таблица 2

Результаты корреляционной обработки по уравнению (2) постоянных $E_s^0(R_1R_2R_3C)$

| тип заместителя | a_0 | a_1 | a_2 | a_3 | R | S_0 |
|--------------------------------------|------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-------|-------|
| алкилы ^a | -2.200 ±0.341 | 5.554 ±1.251 | 0.710 ±0.255 | 0.577 ±0.218 | 0.874 | 0.77 |
| алкилы+электроотр. зам. ^b | -2.214 ±0.294 | 5.576 ±0.084 | 0.739 ±0.212 | 0.543 ±0.179 | 0.876 | 0.67 |

^aЗаместители те же, что и в табл. I, $n = 23$. ^bЗаместители те же, что и в табл. I, $n = 32$.

найденно $R = 0.898$ при $S_0 = 0.61$. Введение дополнительных конформационных гипотез несколько улучшает качество корреляции ($R = 0.921$ и $S_0 = 0.50$). Для 37 алкильных и электроотрицательных заместителей при тех же гипотезах найдено⁹ $R = 0.925$ и $S_0 = 0.43$. Однако во всех указанных корреляциях найденные коэффициенты $a_1 + a_3$ не различаются в пределах их неопределенностей.

В табл. 2 сведены результаты корреляции (без использования каких-либо дополнительных гипотез) по уравнению (2) констант E_s^0 для 23 алкильных и 32 алкильных и электроотрица-

тельных заместителей. Эти корреляции также не отличаются хорошими показателями. Однако величины a_0 совпадают со значениями E_s^0 для $t-C_4H_9$, а значения коэффициентов $a_1 + a_3$ для алкильных заместителей равны таковым для совокупности алкильных и электроотрицательных заместителей. Причем $a_2 \approx a_3$.

Можно предполагать, что низкие статистические показатели корреляций типа (2) обусловлены неучетом возмущений, оказываемых заместителями R_1 и R_2 на вклад в величину $E_s^0(R_1R_2R_3C)$ со стороны заместителя R_1 ($i, j, l = 1, 2, 3$ при $i \neq j \neq l$). В таком случае можно ожидать применимости к константам $E_s^0(R_1R_2R_3C)$ многопараметрового перекрестного уравнения^{10,11}

$$E_s^0(R_1R_2R_3C) = a_0 + a_1E_s^0(R_1) + a_2E_s^0(R_2) + a_3E_s^0(R_3) + \\ + a_4E_s^0(R_1)E_s^0(R_2) + a_5E_s^0(R_1)E_s^0(R_3) + a_6E_s^0(R_2)E_s^0(R_3) + \\ + a_7E_s^0(R_1)E_s^0(R_2)E_s^0(R_3) \quad (3)$$

с произвольными* коэффициентами $a_0 + a_7$. Вклады двойных и тройных произведений призваны формально учесть возмущения, связанные со взаимодействиями между заместителями R_1 , R_2 и R_3 .

В табл. 3 сведены результаты обработки величин E_s^0 по уравнению (3). Найденные корреляции имеют лучшие статистические показатели, чем корреляции типа (1) и (2). Однако их коэффициенты имеют значительные неопределенности. Обращает внимание равенство $a_0 = E_s^0(t-C_4H_9)$ и близость остальных коэффициентов корреляции только для алкильных заместителей таковым для совокупности алкильных и электроотрицательных заместителей. Хорошие показатели последней корреляции позволяют, в принципе, использовать её для оценок констант E_s^0 . Однако эти оценки ненадежны по причине значительной неопределенности некоторых коэффициентов.

В табл. 3 приведена также корреляция для алкильных и

*С точки зрения представления об однородности взаимодействия

Результаты корреляционной обработки по уравнению (3)
постоянных $E_s^0(R_1R_2R_3C)$

| параметры и показате- ли | алкилы ^а | алкилы+электро- отриц. замест. ^а | алкилы+электро- отриц. замест. ^а |
|--------------------------------|---------------------|--|--|
| a_0 | -2.083 ± 0.619 | -2.038 ± 0.243 | -2.179 ± 0.179 |
| a_1 | 4.234 ± 2.654 | 4.223 ± 0.958 | 4.832 ± 0.783 |
| a_2 | 3.078 ± 2.069 | 2.925 ± 0.691 | 2.466 ± 0.481 |
| a_3 | 0.873 ± 0.371 | 0.894 ± 0.185 | 0.800 ± 0.145 |
| a_4 | -1.600 ± 10.691 | -2.542 ± 2.851 | — |
| a_5 | -1.510 ± 1.703 | -2.160 ± 0.845 | — |
| a_6 | 1.282 ± 1.272 | 1.193 ± 0.334 | 0.954 ± 0.224 |
| a_7 | -1.300 ± 5.134 | -2.034 ± 1.148 | — |
| n | 23 | 31 ^б | 30 ^в |
| R | 0.943 | 0.966 | 0.974 |
| S_0 | 0.62 | 0.38 | 0.34 |

^аЗаместители те же, что и в табл. I. ^бИсключена точка для $CH(CH_3)C(CH_3)_3$. ^вИсключены точки для $CH(CH_3)C(CH_3)_3$ и $CH_2CH_2C(CH_3)_3$.

электроотрицательных заместителей, полученная после исключения вкладов с незначимыми (в пределах данной выборки) коэффициентами a_4 , a_5 и a_7 . Это уравнение имеет лучшие статистические показатели и свидетельствует о значимости вкладов в величину $E_s^0(R_1R_2R_3C)$ только взаимодействий между заместителями R_2 и R_3 при условии $E_s^0(R_1) \gg E_s^0(R_2) \gg E_s^0(R_3)$. Последнее обстоятельство становится понятным, если учесть, что $R_1 = H$ для большинства рассмотренных заместителей (см. табл. I).

3. Корреляции постоянных E_s^0 и E_s с числами α -, β - и γ^1 -связей в соответствующих заместителях

Поскольку корреляции типа (I)–(3) не пригодны для надежной оценки констант E_s^0 , нами предпринята попытка совершенно формальной корреляции констант E_s^0 и E_s с числами

α -, β - и γ -связей в соответствующих заместителях по уравнению

$$E_s^0(E_s) = a_0 + a_1 n^\alpha + a_2 n^\beta + a_3 n^\gamma \quad (4)$$

где n^α , n^β и n^γ - числа α -, β - и γ -связей, a_0 + a_3 - константы.

При корреляциях учитывались только связи, отличные от H-X, где X = C, O, N, S или галоген. Кратные связи рассматривались как ординарные, а заместитель C_6H_5 - как CH_3 . Не делалось различия между типами связей C-C, C-O, C-N и т.д. Результаты обработки сведены в табл.4.

Корреляции для алкильных заместителей имеют хорошо определенные коэффициенты и более высокие показатели R и S_0 , чем соответствующие корреляции типа (1)-(3). Коэффициенты a_0 + a_3 для констант E_s^0 близки к таковым для постоянных E_s , что связано с отмечавшейся (см.^{2,6}) высокой закоррелированностью двух шкал для алкильных заместителей. Величина a_0 совпадает со значением $E_s(H)$. Из табл.4 очевидно, что учет числа γ -связей, несмотря на значимость этого вклада, несколько ухудшает качество корреляций. Обращают внимание знаки вкладов и зависимость величины вклада связи от положения последней. Точка для CH_3 значительно отклоняется от указанных корреляций.

Корреляция типа (4) для констант E_s^0 алкильных и электроотрицательных заместителей отличается от таковой только для алкильных заместителей несколько худшими показателями R и S_0 и несколько меньшими величинами a_0 и a_1 . Учет γ -связей, несмотря на значимость их вклада, и в этом случае незначительно ухудшает корреляцию. Аналогичные выводы следуют и из корреляций (см. табл.4) для констант $E_s^{\#}$.

[¶]В этом случае отклонения точек для SVr_3 , $CHCl_2$ и CCl_3 не являются значимыми. Для целей сопоставления в табл.4 приведена также корреляция, найденная без их учета, и имеющая лучшие показатели R и S_0 по сравнению с корреляциями, найденными при учете этих точек.

Таблица 4

Результаты корреляционной обработки констант^a E_s^o и E_s по уравнению (4)

| тип заместителей | a_0 | a_1 | a_2 | a_3 | R | S_0 |
|---|-------------|-------------|-------------|-------------|-------|-------------------|
| константы E_s^o | | | | | | |
| алкилы | I.28I | -I.I90 | -0.677 | | 0.990 | 0.2I ^б |
| | ∓ 0.116 | ∓ 0.060 | ∓ 0.045 | | | |
| | I.360 | -I.I93 | -0.67I | -0.I06 | 0.986 | 0.28 ^в |
| | ∓ 0.154 | ∓ 0.078 | ∓ 0.059 | ∓ 0.036 | | |
| алкилы+электроотрицательные заместители | 0.8I9 | -0.925 | -0.684 | | 0.952 | 0.37 ^г |
| | ∓ 0.144 | ∓ 0.075 | ∓ 0.057 | | | |
| | 0.842 | -0.926 | -0.664 | -0.I00 | 0.949 | 0.39 ^д |
| | ∓ 0.153 | ∓ 0.079 | ∓ 0.064 | ∓ 0.049 | | |
| константы E_s | | | | | | |
| алкилы | I.262 | -0.973 | -0.70I | | 0.988 | 0.24 ^е |
| | ∓ 0.119 | ∓ 0.066 | $\mp 0.05I$ | | | |
| | I.305 | -0.962 | -0.699 | -0.096 | 0.98I | 0.30 ^ж |
| | $\mp 0.15I$ | ∓ 0.084 | ∓ 0.065 | ∓ 0.040 | | |
| алкилы+электроотрицательные заместители | 0.876 | -0.756 | -0.659 | | 0.909 | 0.48 ^з |
| | ∓ 0.163 | ∓ 0.083 | $\mp 0.07I$ | | | |
| | 0.978 | -0.79I | -0.64I | -0.II0 | 0.908 | 0.49 ^и |
| | ∓ 0.187 | ∓ 0.092 | ∓ 0.076 | $\mp 0.06I$ | | |
| | 0.922 | -0.679 | -0.7I5 | -0.I20 | 0.933 | 0.42 ^к |
| | ∓ 0.164 | ∓ 0.085 | ∓ 0.069 | ∓ 0.053 | | |

^aТе же 23 алкильных заместителя, что и в табл. I. Электроотрицательные заместители: H, $CH_2C_6H_5$, CH_2F , CH_2Cl , OH_2Br , CH_2I , CH_2OH , CH_2CN , CH_2OCH_3 , $CH_2OC_2H_5$, $CH_2OC_6H_5$, CH_2SCH_3 , CHF_2 , $CHCl_2$, $CHBr_2$, $CHClCH_3$, $CHBrCH_3$, $CH(CH_3)OCH_3$, $CH(CH_3)OC_2H_5$, $CH(CH_3)OH$, $CH(OH)C_2H_5$, $CH(OH)CH_2OH$, CF_3 , CCl_3 , CBr_3 , $C(CH_3)_2OCH_3$, $C(CH_3)_2OH$, $CH(CH_3)_2CN$ ^б $n = 2I$. Точки для CH_3 и $CH/CH_2C(CH_3)_3/2$ исключены из-за значимых отклонений. ^в $n = 22$. Исключена точка для CH_3 из-за значимого отклонения. ^г $n = 42$. Без учета точек для H и CH_3 . Точки для

CH_2CN , $\text{CH}/\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_{3/2}$, CHBr_2 , CBr_3 , CHCl_2 и CCl_3 исключены по причине значимых отклонений. $\Delta_n = 43$. Без учета точек для H и CH_3 . Точки для CH_2CN , CHCl_2 , CCl_3 , CHBr_2 , CBr_3 исключены из-за значимых отклонений. $\sigma_n = 21$. Из-за значимых отклонений исключены точки для CH_3 и $\text{CH}/\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_{3/2}$. $\Sigma_n = 22$. Исключена из-за значимого отклонения точка для CH_3 . $\Sigma_n = 47$. С учетом точки CH_3 . Точки для $\text{CH}/\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_{3/2}$, CH_2CN и CHBr_2 исключены из-за значимого отклонения. $\Sigma_n = 46$. Без учета точек для H и CH_3 . Точки для CH_2CN и CHBr_2 исключены по причине значимости отклонений. R Исключены точки для H , CH_3 , CH_2CN , CHCl_2 , CCl_3 , CHBr_2 , CBr_3 , $n = 43$.

4. Корреляции постоянных E_s^0 и E_s с вандерваальсовыми радиусами заместителей

Параллельность между величинами E_s и вандерваальсовыми радиусами заместителей отмечена еще Тафтом¹². Чартон нашел удовлетворительные корреляции¹³ между радиусами $r_v(\min)$ и $r_v(\max)$ и константами E_s для групп заместителей CH_2X , CHX_2 и CX_3 , где $\text{X} = \text{H}$, CH_3 , F , Br и Cl . Наилучшая корреляция найдена для заместителей с симметрией C_{3v} , т.е. CH_3 , $\text{C}(\text{CH}_3)_3$, CF_3 , CCl_3 и CBr_3 . При этом на корреляционную прямую попадала точка для H .

В работе¹⁴ найдено, что корреляция E_s для H и C_{3v} -заместителей с величинами $\bar{r}_v = 0.5(r_v(\max) + r_v(\min))$ имеет несколько лучшие показатели R и S_0 . Наш обсчет привел к уравнению (см. рис. 1¹⁴)

$$E_s = (3.492 \pm 0.201) + (-1.841 \pm 0.079) \bar{r}_v \quad (5)$$

$$n = 6 \quad R = 0.996 \quad S_0 = 0.133$$

$r_v(\min)$ и $r_v(\max)$ - минимальный и максимальный вандерваальсовы радиусы групп CX_3 в направлении, перпендикулярном их оси симметрии.

¹⁴ Вандерваальсовы радиусы атома H и атомов галогенов взяты из компиляции¹⁵. Значения \bar{r}_v вычислены из соответствующих величин $r_v(\min)$ и $r_v(\max)$ (см. ^{9,13,14}).

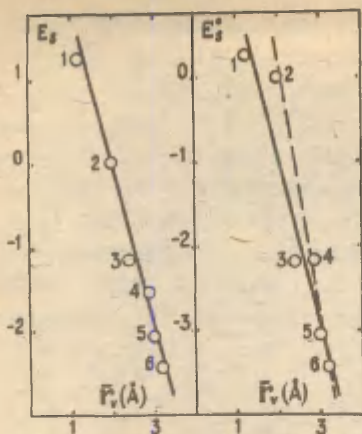


Рис.1. Корреляция между константами E_s и E_s^0 и вандерваальсовыми радиусами r_v соответствующих заместителей. 1. H, 2. CH_3 , 3. CF_3 , 4. $\text{C}(\text{CH}_3)_3$, 5. CCl_3 , 6. CBr_3 . Сплошная линия для E_s^0 отвечает корреляции с учетом всех точек. Пунктирная линия соответствует корреляции без учета H и CF_3 .

коэффициенты которого незначительно отличаются от найденных в работе¹⁴.

Между постоянными E_s^0 для H и C_{3v} -заместителей и соответствующими величинами $r_v(\text{H})$ и $\bar{r}_v(\text{C}_3\text{H}_3)$ имеется значительно худшая корреляция (см. рис.1)

$$E_s^0 = (3.005 \pm 0.843) + (-1.953 \pm 0.333)\bar{r}_v \quad (6)$$

$n = 6 \quad R = 0.946 \quad S_0 = 0.556$

Исключение точки для CH_3 значительно улучшает показатели этой корреляции. С другой стороны, исключение точки для водорода приводит к корреляции (см. рис.1), от которой значительно отклоняется точка для CF_3 .

5. Обсуждение результатов и некоторые выводы

Несмотря на невозможность использования корреляций (I) – (3) для надежной оценки констант E_s^0 , из близости коэффициентов этих корреляций, найденных только для алкильных заместителей, таковым для корреляций алкильных и электроотрицательных заместителей (см. табл.1–3) можно сделать заключение о том, что природа описываемого константами E_s^0 или E_s (см. корреляцию (7)) взаимодействия одина для алкильных и электроотрицательных

заместителей. Этот вывод подтверждается также корреляциями типа (4) (см. табл. 4).

Факт существования (см. табл. 3) корреляции (3) формально можно рассматривать как свидетельство того, что величина $E_s^0(R_1, R_2, R_3, C)$ есть результат неаддитивного влияния трех специфических (взаимо не однородных) типов взаимодействия, каждый из которых связан с R_1 , R_2 , и R_3 соответственно. Другими словами, описываемое константами $E_s^0(R_1, R_2, R_3, C)$ или E_s (см. уравнение (7)) взаимодействие анизотропно* (несимметрично) относительно R_1 , R_2 и R_3 . Это может быть, например, в том случае, если $E_s(E_s)$ - взаимодействие имеет конформационную природу (см. ^{3,5,6}) и осуществляется через пространство по механизму взаимодействия валентно не связанных атомов.

Существование единой корреляции типа (4) для алкильных и электроотрицательных заместителей предполагает, что величина E_s^0 или E_s заместителя, содержащего гетероатом в каком-либо положении (кроме первого) в пределах ± 0.4 единиц шкалы $E_s^0(E_s)$ должна совпадать с величиной соответствующей стерической постоянной для алкильного заместителя, имеющего в том же положении C-атом с добавлением недостающего числа H-атомов. Другими словами, факт существования таких корреляций является косвенным (формальным) подтверждением справедливости обобщенного принципа изостерности². Ошибка корреляции указывает на степень точности соблюдения этого принципа, а значительные отклонения (см. табл. 4) точек для заместителей CH_2CN , $CHCl_2$, CCl_3 , $CNBr_2$ и CBr_3 свидетельствуют об его неуниверсальности (см. ²).

Анализ корреляций, сведенных в табл. 4, свидетельствует о том, что закоррелированность шкал E_s^0 и E_s не должна ограничиваться только рамками алкильных заместителей. Сравнение величин E_s^0 и E_s 50 рассмотренных в табл. 4 заместителей привело к уравнению**

$$E_s^0 = (-0.350 \pm 0.037) + (1.060 \pm 0.023) E_s \quad (7)$$

$$n = 44 \quad R = 0.990 \quad S_0 = 0.17$$

*В противоположность заложенным в уравнении (I) постулатам.

**Для всех точек $R = 0.980$ и $S_0 = 0.24$

от которого значимо отклоняется точка для Н и точки для заместителей CF_3 , CCl_3 , CBr_3 , $\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$ и $\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OCH}_3$. Из 44 заместителей, охваченных корреляцией (7), максимально отклоняется от последней точка для CH_3 .

Факт попадания точки для Н на корреляцию (5) для заместителей CX_3 (см. ¹³) позволяет в первом приближении рассматривать такие заместители как сферически симметричные и использовать корреляцию для оценки констант E_s истинно сферически симметричных заместителей (например, атомов галогенов), а также других заместителей с симметрией C_{3v} . С другой стороны, как для отклонения точки для CH_3 от корреляции (6) (см. рис. I), так и для отклонения точки CF_3 от корреляции E_s^0 без учета $E_s^0(\text{H})$ очевидные объективные причины отсутствуют. Последнее обстоятельство, а также факт существования корреляций (5) и (7) заставляют задуматься над целесообразностью выделения из стерических констант E_s гиперконъюгационной составляющей.

Авторы благодарят проф. Б. А. Трофимова за плодотворную дискуссию по обсуждаемым выше вопросам.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Справочник химика, т. 3, Госхимиздат, М.-Л., 1965
2. Тальвик И. В., Пальм В. А., Реакц. способн. орг. соедин., 8, 445 (1971)
3. Пальм В. А., в сб. "Труды конференции по применению корреляционных уравнений в органической химии", т. I, стр. 3-66, ТГУ, Тарту, 1962
4. Пальм В. А., Реакц. способн. орг. соедин., I, 7 (1964)
5. Пальм В. А., Основы количественной теории органических реакций, "Химия", Л., 1967
6. Истомин Б. И., Пальм В. А., Реакц. способн. орг. соедин., 9, 433 (1972)
7. Истомин Б. И., Пальм В. А., Реакц. способн. орг. соедин., 8, 845 (1971)
8. Истомин Б. И., Пальм В. А., Реакц. способн. орг. соедин., 10, 537 (1973)

9. Fujita T., Takayama C., Nakajima M., J. Org. Chem., 38, 1623 (1973)
10. Miller S.I., J. Am. Chem. Soc., 81, 101 (1959)
11. Miller S.I., Multiple Variation and Linear Correlations, Preprint, Department of Chemistry, Illinois Institute of Technology, Chicago, 1962
12. Тафт Р.У., гл.13 в кн. "Пространственные эффекты в органической химии", под ред. М.С. Ньюмена, Ил, Москва, стр.598-604, 1960
13. Charton M., J. Am. Chem. Soc., 91, 615 (1969)
14. Kutter E., Hansch C., J. Med. Chem., 12, 647 (1969)
15. Bondi A., J. Phys. Chem., 68, 441 (1964)

ИНТЕРПРЕТАЦИЯ КИСЛОТНОСТИ КАРБОКИСЛОТ С ПРИВЛЕЧЕНИЕМ φ -ПОСТОЯННЫХ.

II. Кинетическая кислотность.

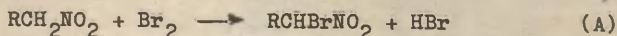
А.И.Тальвик

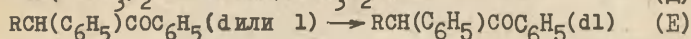
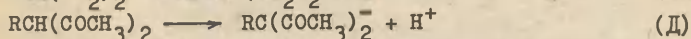
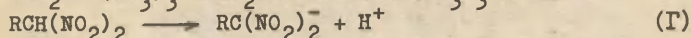
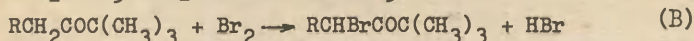
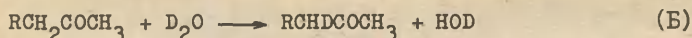
Кафедра органической химии, Тартуский государственный университет, г.Тарту, Эст.ССР

Поступило 14 апреля 1975 г.

Показана возможность количественной корреляции кинетической кислотности нитроалканов, кетонов, гемдинитроалканов и β -дикетонов с привлечением индукционных, стерических и φ -постоянных заместителей. Найдено, что эффект стерических затруднений резонансу понижает, а эффект 1,7-взаимодействия всегда повышает кинетическую кислотность, в то время как знак слагаемого, учитывающего φ -взаимодействие, меняется в зависимости от рассматриваемой частной реакционной серии, что, новидимому, отражает соответствующие изменения в структуре активированного состояния.

В предыдущем сообщении^I этой серии была показана возможность количественного описания термодинамической кислотности алифатических карбокислот с привлечением индукционных, стерических и φ -постоянных заместителей. В настоящей работе мы задались целью проверки применимости аналогичных соотношений для скоростей диссоциации карбокислот. В качестве наиболее надежных и представительных, рассматривались следующие реакционные серии:





Значения констант заместителей и констант скоростей, использованные в расчетах, собраны в таблицах I и 2.

Многопараметровый регрессионный анализ данных для соединений с алкильными заместителями проводился по уравнению (I):

$$\log k = a_0 + a_1 \varphi + a_2 E'_s + a_3 \Delta E_s^0 \quad (1)$$

Для более представительных реакционных серий, включающих как алкильные, так и электроотрицательные заместители, применили уравнение (2):

$$\Delta \log k = a_1 \varphi + a_2 E'_s + a_3 \Delta E_s^0 + a_4 \sigma^* \quad (2)$$

В случае реакции (В) были рассмотрены только заместители, для которых $\Delta E_s^0 = 0$, а по отклонению для заместителей C_3H_7 , C_4H_9 и C_5H_{11} (0,55 единиц) было оценено значение $a_3 = -1,8$. Применяв аналогичный прием в случае реакции (Д), отклонение для C_3H_7 -замещенного соединения дало $a_3 \approx -2$.

На основе результатов, представленных в табл.3, можно заключить, что приложение уравнений (I) и (2) к реакциям отрыва протона приводит к удовлетворительно количественному описанию эффектов заместителей. Для α - и β -разветвленных алкильных заместителей, аномальных в обычной корреляции со значениями σ^* -постоянных заместителей^{14,17}, приложение этих уравнений приводит для большинства реакций к адекватным корреляциям. Для электроотрицательных заместителей типа XCH_2 , с известными значениями постоянных φ , E'_s и ΔE_s^0 , никаких аномалий также не обнаруживается. Более того, если в реакции (Г) точка для F-замещенного соединения отклоняется от зависимости, предложенной ранее¹⁴, на 9,96 единиц, то пользуясь значениями регрессионных коэффициентов из таблицы 3 для реакции (Г) и значениями соответствующих констант

Таблица I

Значения констант заместителей

| № | Заместитель R | $\varphi^{2,3}$ | $E_s^{a,4,5}$ | $\Delta E_s^{b,4,5}$ | $\sigma^*_{4,6}$ |
|----|---|-----------------|---------------|----------------------|------------------|
| I | H | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| 2 | CH ₃ | 3,94 | -1,24 | 0,00 | 0,00 |
| 3 | C ₂ H ₅ | 3,38 | -1,31 | 0,00 | 0,00 |
| 4 | C ₃ H ₇ | 3,19 | -1,60 | -0,29 | 0,00 |
| 5 | i-C ₃ H ₇ | 2,68 | -1,71 | 0,00 | 0,00 |
| 6 | C ₄ H ₉ | 3,29 | -1,63 | -0,32 | 0,00 |
| 7 | i-C ₄ H ₉ | 3,38 | -2,17 | -0,86 | 0,00 |
| 8 | н-C ₄ H ₉ | 2,87 | -2,37 | -0,68 | 0,00 |
| 9 | t-C ₄ H ₉ | 2,51 | -2,78 | 0,00 | 0,00 |
| 10 | C ₅ H ₁₁ | 3,30 | -1,64 | -0,33 | 0,00 |
| 11 | н-о-C ₅ H ₁₁ | 3,47 | -2,98 | -1,67 | 0,00 |
| 12 | (CH ₃) ₃ C(CH ₃)CH | 3,37 | -4,57 | -2,88 | 0,00 |
| 13 | C ₆ H ₅ CH ₂ | 3,36 | -1,62 | -0,44 | 0,22 |
| 14 | HOCH ₂ | 2,46 | -1,21 | -0,12 | 0,56 |
| 15 | CH ₃ OCH ₂ | 2,64 | -1,43 | -0,25 | 0,67 |
| 16 | NCH ₂ | 2,92 | -2,38 | -1,14 | 1,30 |

^a $E'_s = E_s - 1,24$. ^b $\Delta E_s^o = E_s^o - E_s^o(\text{мод.})$, где
 $E_s^o(\text{мод.})$ - значение E_s^o простейшего (модельного) алкила
с α -разветвлением, аналогичным данному заместителю.

Таблица 2
Значения $\log k' = \log k - \log \eta$ для реакций (А)-(Е).

| Замести- тель R _a | А (см. 4-10) | Б (см. II) | В (см. I2) | Г (см. I3, I4) | Д (см. I5) | Е (см. I6) |
|------------------------------------|-----------------|---------------|----------------------|----------------------|---------------------|---------------|
| 1 | -3,92 | -0,59 | -5,16 | -0,45 | 4,08 | - |
| 2 | -4,19 | -0,96 | -5,44 | -3,05 | 2,11 | -1,72 |
| 3 | -4,41 | -1,30 | -5,61 | -3,23 | 1,58 | -2,19 |
| 4 | -4,30 | - | (-5,23) ^б | -3,18 | (1,80) ^б | -2,41 |
| 5 | -4,51 | -1,54 | -5,89 | -3,88 | 0,90 | -3,32 |
| 6 | - | - | (-5,24) ^б | - | - | -2,43 |
| 7 | -4,23 | - | - | - | - | -2,96 |
| 8 | - | - | - | - | - | -3,48 |
| 9 | - | -2,55 | -6,50 | (-3,63) ^б | - | -4,60 |
| 10 | - | - | (-5,24) ^б | - | - | -2,44 |
| 11 | -4,18 | - | - | -3,61 | - | - |
| 12 | - | - | - | -3,99 | - | - |
| 13 | -3,89 | - | - | -2,56 | - | - |
| 14 | -3,48 | - | - | -1,13 | - | - |
| 15 | -3,06 | - | - | -0,85 | - | - |
| 16 | -2,56 | - | - | 0,07 | - | - |

^б Нумерация соответствует табл. I. ^б Не включена в корреляцию.

Таблица 3

Значения регрессионных коэффициентов уравнений (I) и (2) для реакций (A)-(E).

| Реакция | (A) | (A) | (B) | (B) | (Г) | (Д) | (E) |
|----------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|-----------------|--------------------|
| Уравнение * | (1) | (2) | (1) | (I) | (2) | (I) | (I) |
| a ₀ | $-(3,92 \pm 1,07)$ | - | $-(0,59 \pm 1,12)$ | $-(5,16 \pm 1,04)$ | - | $4,07 \pm 0,24$ | $-(3,21 \pm 1,70)$ |
| a ₁ | $0,06 \pm 0,04$ | $0,06 \pm 0,08$ | $0,15 \pm 0,05$ | $0,10 \pm 0,02$ | $-(0,17 \pm 1,10)$ | $0,13 \pm 0,15$ | $0,75 \pm 0,16$ |
| a ₂ | $0,45 \pm 0,10$ | $0,43 \pm 0,18$ | $0,84 \pm 0,07$ | $0,58 \pm 0,02$ | $1,66 \pm 0,25$ | $2,08 \pm 0,34$ | $1,22 \pm 0,15$ |
| a ₃ | $-(0,58 \pm 1,10)$ | $-(0,46 \pm 1,19)$ | - | $(-1,8)^a$ | $-(1,54 \pm 1,29)$ | $(-2)^a$ | $-(0,45 \pm 1,12)$ |
| a ₄ | - | $1,33 \pm 0,10$ | - | - | $2,60 \pm 0,15$ | - | - |
| R | 0,999 | 0,985 | 0,994 | 0,998 | 0,998 | 0,995 | 0,999 |
| s | 0,07 | 0,14 | 0,12 | 0,04 | 0,20 | 0,24 | 0,11 |

* Оценено по отклонениям от вычисленных значений.

φ (6,82)^{I8}, E'_B (-7,2)^I, ΔE^O_B (0,00)^I, σ^* (3,10)^{I9} для фтора, отклонение составляет всего 0,15 единиц. Конечно, количество электроотрицательных заместителей, к которым приложимо уравнение типа (2), в настоящее время ограничено из-за отсутствия соответствующих значений E'_B (и φ).

Слагаемые, включенные в уравнения (1) и (2), менее формальны по сравнению с теми, которые были рассмотрены в коррелициях кинетических кислотностей ранее^{9,10}. Если предложенные в^I отношения соответствуют действительности и для кинетических кислотностей, то: 1) вклад, пропорциональный

φ — константам заместителей соответствует изменению ближних взаимодействий; 2) вклад, пропорциональный E'_B — константам заместителей, соответствует изменению стерических затруднений резонансу; 3) вклад, пропорциональный значениям ΔE^O_B заместителей, соответствует изменению 1,7-взаимодействия.

Знаки и абсолютные значения слагаемых, пропорциональных значениям E'_B и ΔE^O_B , соответственно, согласуются с таким предположением, но слагаемое, пропорциональное φ — константам заместителей, повышает кислотность во всех реакциях кроме (Г). Такое отличие этой реакции от остальных, а также от реакций равновесной диссоциации^I тем более неожиданно, что для нее предложено^{I4} продуктоподобное строение активированного состояния. Полученный результат можно было бы понять, если слагаемое φ — взаимодействия меняет свой знак при определенном критическом положении активированного состояния на координате реакции, оказывая стабилизирующее действие в области, близкой к исходному, и дестабилизирующее действие в области, близкой к конечному состоянию.

Л и т е р а т у р а .

1. А.И.Тальвик, В.А.Пальм, Реакц.способн.орг.соед., II, 2(40) 287 (1974).
2. Б.И.Истомин, В.А.Пальм, Реакц.способн.орг.соед., 9, 2(32) 433 (1972).

3. Б.И.Истомин, В.А.Пальм, Реакц.способн.орг.соед., 10, 2(36) 583 (1973).
4. Справочник химика, Госхимиздат, М.Л., 1965.
5. И.В.Тальвик, В.А.Пальм, Реакц.способн.орг.соед., 8, 2(28) 445 (1971).
6. В.Ф.Одяков, Реакц.способн.орг.соед., 3, I(7) 36 (1966).
7. А.Пихл, В.О.Пихл, А.И.Тальвик, Реакц.способн.орг.соед., 2, 3(5) 173 (1965).
8. А.Э.Пихл, В.Г.Тимотхеус, А.И.Тальвик, Реакц.способн.орг.соед., 3, 4(10) 7 (1966).
9. А.И.Тальвик, А.Э.Пихл, Реакц.способн.орг.соед., 4, 3(13) 494 (1967).
10. А.Э.Пихл, А.И.Тальвик, Реакц.способн.орг.соед., 9, 2(32) 351 (1972).
11. J.Warkentin, C.Barnett, J.Am.Chem.Soc., 90, 4629 (1968).
12. J.E.Dubois, J.Toullec, Chem.Comm., 1969, 292.
13. В.Н.Дронов, И.В.Целинский, Реакц.способн.орг.соед., 7, 2(24) 263 (1970).
14. И.В.Целинский, Основность и нуклеофильность I,I-динитрокарбанионов, Диссертация, Ленинград, 1974.
15. J.Dubois, P.Alcais, R.Brouilland, J.Toullec, J.Org.Chem., 36, 4129 (1941).
16. A.K.Mills, A.E.W.Smith, Helv.Chim.Acta, 43, 1915 (1960).
17. А.И.Тальвик, Реакц.способн.орг.соед., 9, I(31) 233 (1972).
18. Б.И.Истомин, В.А.Пальм, Реакц.способн.орг.соед., 9, 2(32) 469 (1972).
19. В.А.Пальм, Основы количественной теории органических реакций, Химия, Л., 1967.

ВЛИЯНИЕ ЭФФЕКТОВ СТРОЕНИЯ НА КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ И РАСТВОРЕ

Тартуский государственный университет, лаборатория
химической кинетики и катализа, г.Тарту, Эст.ССР

И.А.Коппель, М.М.Карельсон

Поступило 17 апреля 1975 г.

Проведен сравнительный корреляционный анализ зависимости основности различных нейтральных и заряженных (анионных) оснований от их строения в газовой фазе (ГФ) и растворах. Показано, что переход в ГФ в случае рассмотренных реакций (диссоциация карбокислых кислот, фенолов и аммониевых ионов, а также $B_{H,1}$ сольволиз) сильно сказывается в величинах чувствительности относительно эффектов строения. Однако, относительный вклад индукционного и резонансного эффектов в общем эффекте строения практически не зависит от изменения среды.

Важность прямого экспериментального исследования кислотно-основных взаимодействий в неосложненных условиях — газовой фазе, было осознано многими химиками еще более полвека назад^{1,2}. Однако лишь в последнее время, благодаря внедрению новых экспериментальных методик (спектроскопия ионного циклотронного резонанса³, масс-спектрометрия высокого давления⁴ и т.д.) достигнут значительный успех в этой области.

Результаты этих исследований имеют также несомненное фундаментальное значение для понимания сущности химических процессов в растворе. Установлен ряд новых, весьма неожиданных фактов и закономерностей. В частности, обнаружено обращение традиционных для водных растворов рядов основной и кислотной диссоциации аминов^{5,6} и кислотной диссоциации спиртов^{7,8} в случае алкильных заместителей и т.д. Измерение энергетики ступенчатой кластерификации ионов в ГФ выявило ряд интересных деталей интимного механизма сольватационных

взаимодействий заряженных (а также нейтральных) частиц^{9,10}. Сделаны также первые попытки проверки применимости уравнений типа Гаммета-Тафта для корреляции влияния заместителей в кислотно-основных равновесиях в ГФ^{11,12,13}.

В настоящей работе нами предпринята попытка систематического корреляционного анализа большей части известных к осени 1974 года количественных данных по "истинным" кислотностям и основностям в ГФ.

Для сравнения с данными ГФ везде привлекались аналогичным, стандартным образом обработанные результаты по кислотно-основным взаимодействиям в различных по своей природе и составу растворителях.

Статистическая обработка экспериментальных данных по влиянию эффектов строения на кислотно-основные взаимодействия в алифатическом ряду - осуществлено, как правило, в рамках уравнения Тафта¹⁴.

$$pK = pK_0 + \rho^{\pm} \sigma_X^{\pm} \quad (1)$$

где K и K_0 - константы основности (или кислотности) в случае данного и стандартного заместителя, соответственно, либо в рамках более сложных модификаций этого уравнения:

$$pK = pK_0 + \rho^{\pm} \sigma_X^{\pm} + p\Delta n \quad (1,a),$$

где $\Delta n = 0,1,2,3$ в случае третичных, вторичных, первичных аминов и аммиака, соответственно, p - фактор интенсивности;

$$pK = pK_0 + \rho^{\pm} \sigma_X^{\pm} + q\Delta R \quad (1,b),$$

где $\Delta R = R - R_0$, R и R_0 молекулярные рефракции данного и стандартного соединения соответственно (q - соответствующий фактор интенсивности).

Величина ΔR в последнем уравнении должна по смыслу учитывать взаимодействия типа ион - индуцированный диполь. Уравнение (1,a) и его аналоги признаны в литературе^{15,16} наиболее эффективными для корреляции основностей аминов в водных растворах. Применение уравнения (1,b) подсказывается уже упомянутыми обращениями рядов кислотности и основности в случае алкильных заместителей, свидетельствующими, по-ви-

димому, о значительной роли поляризационных эффектов в ГФ.

В случае ароматических рядов для анализа данных параллельно использовались как "дуалистическое" уравнение Тафта в виде¹⁷:

$$\rho K = \rho K_o + \rho_{I_1} \sigma_{I_1} + \rho_R \sigma_R, \quad (2)$$

где i обозначает положение (о-, м-, п-) в ароматическом ядре, σ_R^- - либо σ_R^o , либо σ_R^- или σ_R^+ , так и уравнение Пальма-Юкава-Цуно-Йошиоки

$$\rho K = \rho K_o + \rho^o \sigma^o + \rho_c^+ \sigma_c^+ \quad (3)$$

где $\sigma_c^+ = \sigma^+ - \sigma^o$.

Сводка использованных экспериментальных данных по кислотно-основным взаимодействиям в ГФ приведено в Приложении. Соответствующие данные для различных равновесий в конденсированных средах, взяты, если особо не указано, из справочников¹⁸⁻¹⁹.

Корреляционная статистика приведена в табл. I-8. Некоторые типичные примеры изображены также на рис. I - 3.

Обсуждение результатов

I Амины.

Общепринято^{15,16,20}, что измеренные в H_2O величины ρK_a для аминов различных классов (первичные, вторичные, третичные и аммиак) не подчиняются единой зависимости в рамках простого однопараметрового уравнения Тафта (I) вследствие различий в сольватационных эффектах (ср. также серии Б1 и Б2 в табл. I). Поэтому неудивительно, что уравнение типа (I,а), включающее член, который является функцией от числа N-H связей в протонированной (ионной) форме амина, т.е. от числа гидратации, свободно от этого недостатка. Величина типа ρ имеет для водных растворов положительное значение, которое свидетельствует о том, что усиление сольватации конечного состояния повышает основность данного амина. Также общеизвестно, что в случае водных растворов

производные анлиина, амидов и.т.п., благодаря резонансным взаимодействиям в исходном, непротонированном состоянии, существенно отклоняются от общей зависимости в сторону меньших основностей.

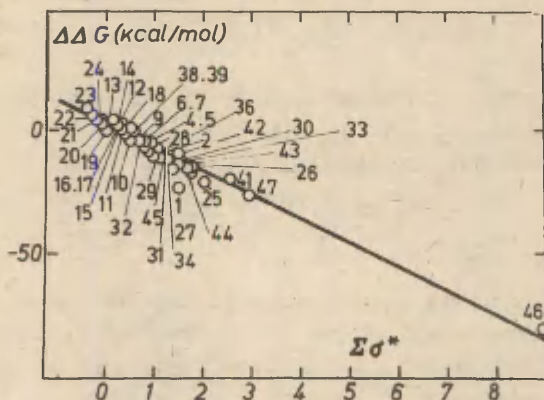


Рис. 1. Корреляция величин $\Delta\Delta G$ для основности аминов различного строения $R_1R_2R_3N$ в ГФ с индукционными константами Тафта $\Sigma\sigma^*$.

Нумерация точек соответствует Приложению I.

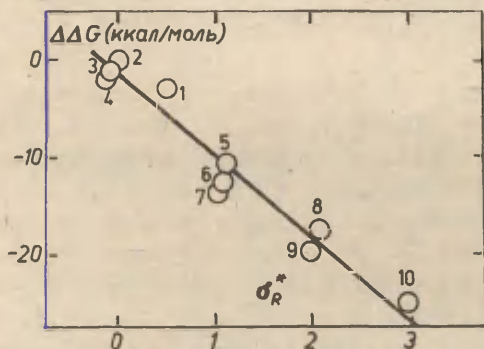


Рис. 2. Корреляция величин $\Delta\Delta G$ для диссоциации карбоксильных кислот $XCOOH$ в ГФ с индукционными константами Тафта σ^* .
Нумерация точек соответствует Приложению 3,

Таблица I

Корреляции основности аминов B_1, B_2, B_3 в H_2O и H_2O по уравнениям (I), (I,a) и (I,б)

| Среда | pK_a^a | ρ^b | r | q | R^B | $s\% \Gamma$ | n^d |
|-----------|------------------|------------------|-----------------|-------------------|-------|--------------|-------|
| А. H_2O | | | | | | | |
| 1. | $2,1 \pm 0,1$ | $-8,46 \pm 0,16$ | - | - | 0,988 | 2,4 | 40 |
| 2. | $3,6 \pm 0,5$ | $-6,45 \pm 0,14$ | $1,01 \pm 0,25$ | - | 0,992 | 2,0 | 40 |
| 3. | $0,9 \pm 0,4$ | $-6,13 \pm 0,13$ | - | $0,111 \pm 0,020$ | 0,994 | 1,8 | 40 |
| Б. H_2O | | | | | | | |
| 1. | $10,44 \pm 0,27$ | $-2,51 \pm 0,21$ | - | - | 0,761 | 13,2 | 99 |
| 2. | $9,65 \pm 0,09$ | $-3,69 \pm 0,08$ | $2,03 \pm 0,07$ | - | 0,982 | 3,9 | 92 |

а - В случае H_2O приведено значение $\Delta \Delta G^\circ$ (см. Приложение)б - В случае H_2O ρ приведено в сравнении с H_2O единицах (pK_a). (также r и q)

в - Коэффициент корреляции

г - $s\% = (s/\Delta A_{max}) \cdot 100$ где s - стандартное отклонение, ΔA_{max} - максимальное изменение коррелируемого параметра (pK_a)

д - число использованных точек.

В ГФ ситуация иная. Как видно из табл. I., и рис. I, уже уравнение (I), по крайней мере с формально-статистической точки зрения, вполне удовлетворительно описывает зависимость $\Delta\Delta G$ для аминов различных классов от строения ($\sum \sigma^*$). Также любопытно, что общая с алифатическими аминами зависимость охватывает и данные для N-замещенных анилинов, ДМФ и ацетамида^{21,22}. Учитывая существующий набор экспериментальных данных и их погрешности (данные различных авторов различаются до 2-3 ккал/моль), напрашивается вывод о практическом отсутствии влияния резонансных взаимодействий на "истинную" основность аминов в ГФ.

В работе²³ найдено, что σ^* для COO^- -группы сильно зависит от растворителя ($\sigma_{\text{COO}^-}^*(\text{H}_2\text{O}) = 0,93$, $\sigma_{\text{COO}^-}^*(\text{DMCO}) = -0,09$). Также известно^{23,24}, что величина универсальной индукционной постоянной α^* не зависит от среды (от водных растворов до ГФ). Принимая, что $\sigma_{\text{NH}_2}^*(\text{ГФ}) = \sigma_{\text{NH}_2}^*(\text{H}_2\text{O}) = 0,83$ ²³, т.е. изменение среды не изменяет величин σ^* для неионных заместителей, можно, исходя из приведенного в табл. I значения $\rho^*(\text{ГФ}) = -6,56$, вычислить истинное значение σ^* для =NH^+ группы в ГФ: $\sigma_{\text{=NH}^+}^*(\text{ГФ}) = 4,4$. Эта цифра несколько выше чем аналогичные величины для водных растворов ($\sigma_{\text{NH}_3^+}^* = 2,38$ ²⁵; $\sigma_{\text{NMe}_3^+}^* = 3,27$; $\sigma_{\text{NMe}_3^+}^* = 1,03$ ²⁵).

Из табл. 1. видно, что при обработке данных ГФ по уравнениям (I,a) и (I,b), со статической значимостью являются члены, содержащие члены Δn и молекулярных рефракций ΔR соответственно (хотя показатели корреляции, учитывая увеличение числа параметров, практически не изменяются). Если соответствующим слагаемым придать реальное значение, то в первом случае уже факт обращения знака ρ указывает, что эффект " Δn " в случае ГФ имеет другую природу, чем для воды. Альтернативный вариант (включение молекулярных рефракций) дает значение ρ , согласующееся с вполне разумным предположением, что большая поляризуемость заместителей увеличивает силу основания вследствие взаимодействия типа ион - индуцированный диполь.

Необходимо заметить, что хотя при корреляции основно-

стей аминов в ГФ очень большой вес придано точке NF_3 (отдаленная точка), ее исключение оставляет в силу все вышеизложенные выводы (ρ^* изменяется лишь на несколько процентов).

2. Кислотная диссоциация карбонильных кислот.

Ситуация в случае корреляции относительной кислотности карбонильных кислот XCOOH в некотором смысле аналогична с такой в случае основности аминов (см. рис.2). В ГФ удовлево-

Таблица 2

Корреляция свободных энергий кислотной диссоциации карбоксильных кислот XCOOH в ГФ и различных средах по уравнениям (I) и (I,б)

| Среда | pK_a° | ρ^* | q | R | s% | n |
|---|---------------------|-------------------|-------------------|-------|-----|----|
| А. ГФ | | | | | | |
| 1. | $2,61 \pm 1,07$ | $-5,48 \pm 0,51$ | - | 0,962 | 9,5 | II |
| 2. | $1,31 \pm 1,00$ | $-5,71 \pm 0,55$ | $0,169 \pm 0,066$ | 0,979 | 7,5 | II |
| Б. Гидро- кисильные раствори- тели | Разные | $-1,7 \dots -1,8$ | - | - | - | - |
| В. ДМСО ²³ | $12,52 \pm 0,08$ | $-3,49 \pm 0,08$ | - | 0,999 | 3,0 | - |

См. примечания к табл. I

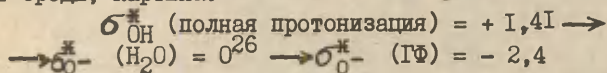
рительно соблюдается уравнение (I), причем на общую зависимость, как и в случае аминов, попадает точка для фенильной группы. Обработка данных по уравнению (I,б) несколько улучшает корреляцию (см. табл.2), свидетельствуя таким образом, по-видимому, о более существенной роли взаимодействия ион-индуцированный диполь при кислотно-основных равновесиях в ГФ чем в растворах. В связи с этим следует также обратить внимание на более значительный чем в случае предыдущей серии удельный вес поляризационных взаимодействий вследствие чего, при незначительном изменении индукционных характеристик заместителя X (например в случае алкильных заместителей или галогензамещенных метилов) может возникнуть инверсия наблюдаемого в растворах индукционного ряда кислотностей карбоксильных кислот.

Из табл. 2 также видно, что величина ρ^* систематически растёт при переходе от гидроксилсодержащих растворителей к апротонным, а затем к ГФ. Это связано, по всей вероятности, с ослаблением специфической (в частности электрофильной) сольватации реакционного центра в конечном состоянии (COO^-), благодаря чему возрастает различие в σ^* -константах реакционного центра в исходном и конечном состояниях²⁶. Применяя процедуру, аналогичную примененному в предыдущем разделе для вычисления $\sigma_{\text{NH}^+}^*$ (ГФ), из значения ρ^* (ГФ) для кислотной диссоциации HCOOH (см. табл.2) можно получить значение $\sigma_{\text{COO}^-}^*$ (ГФ) = - 1,3⁺.

3. Кислотная диссоциация спиртов.

В случае спиртов, при обработке данных ГФ по уравнению (I) сразу бросается в глаза уже отмеченное выше существенное обращение эффектов в случае алкильных заместителей (см.рис.3) и водорода. На то, что этот "особый эффект" связан, скорее всего, с поляризационным взаимодействием типа заряд-индуцированный диполь, указывают, как и в случае карбоксильных кислот, существенно лучшие статистические параметры корреляции при применении уравнения (I,б). Опять, как и в случае серии диссоциации карбоксильных кислот в ГФ, следует обратить внимание на довольно значительный вклад поляризационного члена, ответственного при $\sigma_{\text{(X)}}^* \approx \text{const}$ (например алкилы) за инверсию индукционного порядка кислотностей спиртов в ГФ:

Используя данные из табл. 3, можно оценить значение $\sigma_{\text{O}^-}^*$ (ГФ). Принимая $\rho^* = -9,5$ и $\alpha^* = 2,5$ ккал/моль²³, получаем значение $\sigma_{\text{O}^-}^* = -2,4$. Таким образом, наблюдается аналогичная по сравнению с изменением σ^* для COO^- -группы от среды, картина:



В обоих случаях, в зависимости от интенсивности электрофильной сольватации заряженной группы, происходит обращение знака ее σ^* -константы.

⁺) Принято, что значение σ_{COOH}^* (ГФ) = σ_{COOH}^* (H₂O) = 1,72²³

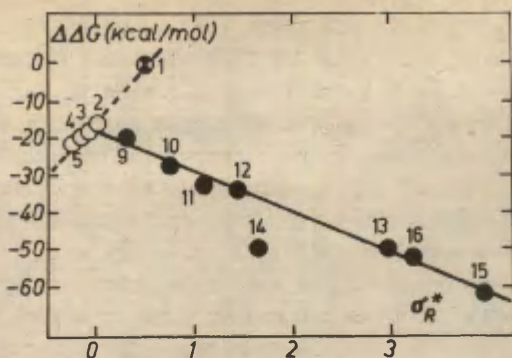


Рис. 3. Корреляция величин $\Delta \Delta G$ для кислотной диссоциации спиртов XOH в ГФ с индукционными константами Тафта σ_R^* . Нумерация точек соответствует Приложению 2.

Таблица 3

Корреляция свободных энергий кислотной диссоциации спиртов XOH в ГФ и H_2O согласно уравнениям (I) и (I,б)⁺

| Среда | pK_a^0 | ρ^* | q | R | s% | n |
|------------------------------|------------------|------------------|------------------|-------|------|----|
| А. ГФ | | | | | | |
| 1. | -19 ± 3 | $-6,99 \pm 1,29$ | - | 0,853 | 15,4 | 13 |
| 2. | -13 ± 4 | $-8,36 \pm 1,31$ | $-0,28 \pm 0,13$ | 0,900 | 13,9 | 13 |
| Б. H_2O^{26} | | | | | | |
| 1. | $15,54 \pm 0,15$ | $2,72 \pm 0,10$ | - | 0,984 | 4,5 | - |

⁺См. примечания к Табл. I

4. Реакционная способность в ГФ в ароматическом ряду.

Применимость уравнения (2) к корреляции относительной основности паразамещенных пиридинов со строением в ГФ было

впервые показано Тафтом и сотр.²⁹ Попытка применения однопараметрового варианта уравнения (3) для описания кислотности фенолов и бензойных кислот в ГФ сделано Кебарлом³⁰.

Проведенный нами корреляционный анализ по кислотно-основным равновесиям соединений ароматического ряда в разных по своей химической природе растворителях (см. табл. 4-7) лишь раз подтверждает широкую применимость введенных первоначально из ограниченного круга сред (гидроксильные растворители) констант заместителей: σ^0 , σ_I , σ^{\pm}_O , σ^0_R , σ^{\pm}_R .

Видно, что общей чертой для алифатической и ароматической реакционных способностей является существенное изменение* чувствительности к эффектам строения (величины типа ρ) при переходе из конденсированных сред в ГФ. Некоторые возможные причины этого явления были нами рассмотрены уже выше (см. разд. I-3). Однако, если при данном уровне знаний, по-видимому, нет смысла говорить об участии резонансных эффектов при определении основности алифатических аминов и кислотности алифатических кислот и спиртов в ГФ, то судя по результатам корреляций из табл. 4-7, обстановка в случае ароматического ряда несколько иная. Видно, что в терминах уравнения (2) резонансный эффект всегда присутствует. То же самое имеет место (за возможным исключением, может быть, серии кислотности бензойных кислот в ГФ**) при применении уравнения (3). Как правило, интенсивности индукционного и резонансного эффектов меняются симбатно при переходе от среды к среде. Наиболее четкая зависимость прослеживается в случае кислотной диссоциации фенолов, где с большой точностью соблюдаются соотношения $\rho^0/\rho^-_O = 2,13 \pm 0,10$; $\rho_{I(m)}/\rho^-_{R(m)} = 2,01 \pm 0,48$; $\rho_{I(p)}/\rho^-_{R(p)} = 1,11 \pm 0,03$ (см. также рис. 4-5).

*В случае кислотно-основных равновесий наблюдается увеличение, в случае молекулярного пиролиза (сольволиза) уменьшение величин ρ .

**Величина ρ^+_O для этой серии имеет отрицательный знак (т.е. формально резонанс стабилизирует конечное состояние больше чем исходное), что с "физической" точки зрения неразумно. Возможно, что это связано с ненадежностью данных для опорных точек при определении ρ^+_O , а на самом деле $\rho^+_O = 0$.

Таблица 4

Корреляция pK_a кислотной диссоциации м- и п- замещенных бензойных кислот в ГФ и различных растворителях согласно уравнениям (2) и (3).
Для использованных данных см. Приложение 4

| Среда | X^a | pK_a^b | ρ^b | ρ_c^+ | $\rho_{I(X)}$ | $\rho_R^0(X)$ | R^B | $s\%T^c$ | n^d |
|-------------|-------|------------------|-------------------|------------------|-------------------|------------------|---------|----------|-------|
| I | 2 | 3 | 4 | 4 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
| 1. ГФ | м, п | $0,82 \pm 0,28$ | $-10,00 \pm 0,54$ | - | - | - | $0,981$ | $7,0$ | 16 |
| | м, п | $1,63 \pm 0,46$ | $-11,00 \pm 0,48$ | $-2,24 \pm 0,62$ | - | - | $0,998$ | $5,2$ | 16 |
| | м | $0,41 \pm 0,47$ | - | - | $-10,10 \pm 0,74$ | $-5,45 \pm 0,74$ | $0,991$ | $6,2$ | 9 |
| | п | $0,45 \pm 1,37$ | - | - | $-10,45 \pm 0,81$ | $-8,61 \pm 0,87$ | $0,993$ | $5,3$ | 8 |
| 2. OH_3CN | м, п | $20,72 \pm 0,15$ | $-2,57 \pm 0,17$ | - | - | - | $0,985$ | $5,3$ | 9 |
| | м, п | $20,64 \pm 0,13$ | $-2,54 \pm 0,17$ | $-1,01 \pm 1,05$ | - | - | $0,987$ | $5,3$ | 9 |
| | м | $20,76 \pm 0,29$ | - | - | $-2,66 \pm 0,36$ | $-0,74 \pm 0,59$ | $0,985$ | $9,0$ | 5 |
| | м, п | $12,26 \pm 0,07$ | $-2,35 \pm 0,08$ | $-1,37 \pm 0,48$ | - | - | $0,997$ | $3,3$ | 9 |
| 3. ДМФ | м | $12,33 \pm 0,12$ | - | - | $-2,43 \pm 0,15$ | $-0,63 \pm 0,25$ | $0,996$ | $4,2$ | 5 |
| | м, п | $11,07 \pm 0,06$ | $-2,62 \pm 0,10$ | - | - | - | $0,986$ | $4,4$ | 20 |
| | м, п | $11,06 \pm 0,08$ | $-2,63 \pm 0,11$ | $-0,03 \pm 0,10$ | - | - | $0,986$ | $4,4$ | 20 |
| | м | $10,03 \pm 0,84$ | - | - | $-3,07 \pm 0,55$ | $-0,34 \pm 0,85$ | $0,907$ | 17 | 10 |
| 4. ДМСО | п | $11,01 \pm 0,10$ | - | - | $-2,44 \pm 0,23$ | $-3,25 \pm 0,24$ | $0,993$ | $4,3$ | 9 |

Таблица 4 (продолжение)

| I | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
|-----|---|----------------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|-------|------|----|
| 5. | $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ | M, II II, 95 \pm 0,27 | -6,49 \pm 1,06 | -0,27 \pm 0,86 | - | - | 0,959 | 13,2 | 7 |
| | | M, II II, 90 \pm 0,20 | -6,33 \pm 0,85 | - | - | - | 0,957 | 12,4 | 7 |
| | | M II, 53 \pm 0,44 | - | - | -5,57 \pm 1,95 | -5,60 \pm 1,88 | 0,967 | 19,8 | 4 |
| 6. | $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ | M, II II, 56 \pm 0,23 | -5,74 \pm 0,91 | - | - | - | 0,953 | 14,1 | 6 |
| | | M, II II, 60 \pm 0,33 | -5,87 \pm 1,20 | -0,22 \pm 0,99 | - | - | 0,954 | 16,3 | 6 |
| 7. | HCONH_2 | M, II 6,36 \pm 0,08 | -1,28 \pm 0,14 | - | - | - | 0,904 | 8,1 | 3 |
| 8. | $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ | M 6,61 \pm 0,09 | -1,56 \pm 0,12 | - | - | - | 0,997 | 5,5 | 3 |
| 9. | $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ | M, II 6,81 \pm 0,29 | -1,24 \pm 0,50 | - | - | - | 0,928 | 26 | 3 |
| 10. | $\text{CH}_3\text{COOC}_6\text{H}_5$ | M, II 9,80 \pm 0,10 | -1,57 \pm 0,18 | - | - | - | 0,993 | 8,3 | 3 |
| 11. | $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ | M, II 7,68 \pm 0,08 | -1,70 \pm 0,13 | - | - | - | 0,997 | 6,4 | 3 |
| 12. | $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ | M, II 7,64 \pm 0,02 | -1,32 \pm 0,05 | -0,29 \pm 0,06 | - | - | 0,995 | 2,8 | 15 |
| | | M 7,63 \pm 0,05 | - | - | -1,35 \pm 0,11 | -0,69 \pm 0,16 | 0,985 | 7,0 | 8 |
| | | II 7,64 \pm 0,07 | - | - | -1,24 \pm 0,16 | -1,52 \pm 0,19 | 0,982 | 7,1 | 8 |
| 13. | $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ | M, II 8,63 \pm 0,04 | -1,57 \pm 0,10 | -0,30 \pm 0,12 | - | - | 0,985 | 5,3 | 16 |
| | | M 8,60 \pm 0,08 | - | - | -1,53 \pm 0,17 | -1,07 \pm 0,24 | 0,996 | 9,5 | 8 |
| | | II 8,60 \pm 0,09 | - | - | -1,42 \pm 0,08 | -1,77 \pm 0,24 | 0,974 | 7,6 | 9 |
| 14. | $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ | M, II - | -1,57 \pm 0,53 | -0,08 \pm 0,53 | - | - | - | - | - |

Таблица 4 (продолжение)

| I | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
|----------------|------|------------------|------------------|--------------------|--------------------|--------------------|---------|-------|------|
| 15. C_2H_5OH | м, п | $10,16 \pm 0,04$ | $-1,32 \pm 0,05$ | $-0,386^{53}$ | - | - | $0,999$ | $4,4$ | 18 |
| | м, п | - | $-1,52^{53}$ | | - | - | - | - | - |
| | м | $10,08 \pm 0,11$ | - | - | $-1,50 \pm 0,17$ | $-0,92 \pm 0,27$ | $0,980$ | $7,0$ | 10 |
| | п | $10,18 \pm 0,07$ | - | - | $-1,71 \pm 0,15$ | $-1,72 \pm 0,18$ | $0,987$ | $6,4$ | 9 |
| 16. CH_3OH | м, п | $9,37 \pm 0,04$ | $-1,41 \pm 0,07$ | $-0,40 \pm 0,11$ | - | - | $0,989$ | $3,5$ | 19 |
| | м, п | - | $-1,415^{53}$ | $-0,386^{53}$ | - | - | - | - | - |
| | м | $9,29 \pm 0,08$ | - | - | $-1,25 \pm 0,13$ | $-1,00 \pm 0,23$ | $0,987$ | $5,5$ | 9 |
| | п | $9,34 \pm 0,10$ | - | - | $-1,31 \pm 0,20$ | $-1,92 \pm 0,20$ | $0,980$ | $6,5$ | 9 |
| 17. H_2O | м, п | $4,21 \pm 0,01$ | $-1,01 \pm 0,06$ | $-0,251 \pm 0,086$ | - | - | $0,976$ | $4,7$ | 30 |
| | м | $4,20 \pm 0,05$ | - | - | $-0,975 \pm 0,085$ | $-0,519 \pm 0,105$ | $0,960$ | $6,2$ | 17 |
| | м | $4,10 \pm 0,05$ | - | - | $-0,989 \pm 0,083$ | $-0,200 \pm 0,039$ | $0,962$ | $6,2$ | 17 |
| | п | $4,21 \pm 0,04$ | - | - | $-1,03 \pm 0,09$ | $-1,34 \pm 0,08$ | $0,991$ | $4,1$ | 13 |

а Обозначает место замещения в бензильном ядре: м - мета, п - пара

б Для газовой фазы приведена величина $\Delta\Delta G^0$, отнесенная к выбранному стандартному соединению

в Коэффициент корреляции.

г $s\% = \frac{\Delta A_{\max}}{\Delta A_{\max}} \cdot 100$, где в - стандартное отклонение, ΔA_{\max} - максимальное изменение

д Число использованных точек

Таблица 5

Корреляция ρ_K кислотной диссоциации M - и P - замещенных фенолов в $I\Phi$ и различных растворителях, согласно уравнениям (2) и (3).
См. Приложение 5 для использованных данных; для обозначений см. табл. 4

| Среда | X | ρ_K^0 | ρ^0 | | | ρ_0^+ | $\rho_{I(X)}$ | $\rho_{R(X)}$ | R | s% | n |
|-------------------|------|------------------|-------------------|------------------|---|------------|-------------------|-------------------|-------|-----|----|
| | | | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | | | |
| I | | | | | | | | | | | |
| I. $I\Phi$ | M, П | 1,63 \pm 0,46 | -13,38 \pm 1,04 | -6,56 \pm 1,17 | - | - | - | - | 0,984 | 6,1 | 17 |
| | M | 1,20 \pm 1,09 | - | - | - | - | -12,80 \pm 1,50 | -5,39 \pm 1,07 | 0,983 | 7,9 | 9 |
| | П | 1,58 \pm 0,55 | - | - | - | - | -14,10 \pm 1,13 | -13,10 \pm 0,67 | 0,996 | 3,8 | 9 |
| 2. CN_3 | M, П | 26,61 \pm 0,43 | -4,31 \pm 0,47 | -2,47 \pm 0,49 | - | - | - | - | 0,993 | 6,9 | 5 |
| 3. ДМСО | M, П | 16,56 \pm 0,14 | -4,19 \pm 0,14 | -2,00 \pm 0,34 | - | - | - | - | 0,987 | 5,5 | 14 |
| | M | 16,53 \pm 0,13 | - | - | - | - | -4,15 \pm 0,34 | -0,59 \pm 0,35 | 0,996 | 4,0 | 7 |
| | П | 16,55 \pm 0,26 | - | - | - | - | -4,12 \pm 0,68 | -4,53 \pm 0,49 | 0,987 | 6,7 | 8 |
| 4. ДМФ | M, П | 17,83 \pm 0,35 | -4,83 \pm 0,47 | - | - | - | - | - | 0,986 | 6,4 | 6 |
| | M | 17,04 \pm 0,71 | - | - | - | - | -2,71 \pm 0,39 | -2,46 \pm 1,15 | 0,994 | 6,4 | 4 |
| 5. $(CH_3)_2CO$ | П | 13,98 \pm 0,13 | -5,09 \pm 0,62 | -2,56 \pm 0,57 | - | - | - | - | 0,991 | 4,8 | 12 |
| | П | 14,03 \pm 0,20 | - | - | - | - | -5,39 \pm 0,52 | -5,24 \pm 0,39 | 0,989 | 5,7 | 12 |
| 6. $(CH_3)_2CHOH$ | П | 10,39 \pm 0,08 | -3,39 \pm 0,38 | -2,09 \pm 0,35 | - | - | - | - | 0,992 | 4,5 | 11 |
| | П | 10,24 \pm 0,12 | - | - | - | - | -3,63 \pm 0,32 | -3,69 \pm 0,24 | 0,920 | 5,0 | 11 |

Таблица 5 (продолжение)

| I | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
|------------------------------------|------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|--------|-------|----|
| 7. C_2H_5OH | М, П | 15, 00 \pm 0,06 | -2, 50 \pm 0,18 | -1, 40 \pm 0,21 | - | - | 0, 992 | 3, 4 | 11 |
| | М | 15, 02 \pm 0,10 | - | - | -2, 33 \pm 0,24 | -0, 97 \pm 0,20 | 0, 990 | 2, 0 | 6 |
| | П | 14, 96 \pm 0,09 | - | - | -2, 78 \pm 0,21 | -2, 63 \pm 0,17 | 0, 997 | 3, 2 | 6 |
| 8. O_2H_5OH (50%вс) H_2O | М, П | 11, 10 \pm 0,04 | -2, 67 \pm 0,30 | -1, 24 \pm 0,31 | - | - | 0, 965 | 8, 6 | 17 |
| | М | 11, 08 \pm 0,24 | - | - | -1, 99 \pm 0,78 | -1, 56 \pm 0,76 | 0, 909 | 22, 0 | 8 |
| | П | 11, 11 \pm 0,08 | - | - | -2, 78 \pm 0,25 | -2, 66 \pm 0,20 | 0, 993 | 4, 7 | 10 |
| 9. OH_3OH | М, П | 14, 18 \pm 0,05 | -2, 55 \pm 0,17 | -1, 37 \pm 0,20 | - | - | 0, 996 | 3, 5 | 9 |
| | М | 14, 16 \pm 0,02 | - | - | -2, 06 \pm 0,13 | -0, 97 \pm 0,13 | 0, 999 | 1, 3 | 5 |
| | П | 14, 01 \pm 0,14 | - | - | -2, 38 \pm 0,47 | -2, 89 \pm 0,56 | 0, 994 | 6, 8 | 5 |
| 10. H_2O | М, П | 9, 87 \pm 0,04 | -1, 82 \pm 0,21 | -0, 50 \pm 0,25 | - | - | 0, 973 | 7, 5 | 17 |
| | М | 9, 93 \pm 0,10 | - | - | -2, 08 \pm 0,23 | -0, 42 \pm 0,17 | 0, 976 | 8, 8 | 9 |
| | П | 9, 80 \pm 0,14 | - | - | -2, 23 \pm 0,38 | -2, 36 \pm 0,23 | 0, 986 | 10, 5 | 9 |

Таблица 6

Корреляция rK_a протонизации замещенных пиридинов в ГФ и различных растворителях согласно уравнениям (2) и (3).

См. Приложение 6 для использованных данных; для обозначений см. табл. 4

| Среда | X | rK_a | ρ° | ρ^+ | $\rho_{I(H)}$ | $\rho_{R(X)}^{\circ}$ | $\rho_{R(X)}^{-}$ | n | % | n |
|----------------------|------|-----------------|-------------------|------------------|-------------------|-----------------------|-------------------|-------|-----|----|
| 1. ГФ | М, п | $0,04 \pm 0,72$ | $-11,95 \pm 1,05$ | $-4,44 \pm 1,73$ | - | - | - | 0,988 | 5,8 | 11 |
| | М | $0,05 \pm 0,34$ | - | - | $-12,72 \pm 1,82$ | $-11,95 \pm 1,95$ | - | 0,968 | 9,8 | 4 |
| | М | $0,05 \pm 0,32$ | - | - | $-12,75 \pm 0,86$ | $-4,34$ | $-4,34 \pm 0,96$ | 0,998 | 4,3 | 4 |
| | П | $0,85 \pm 0,84$ | - | - | $-12,05 \pm 1,83$ | $-12,82 \pm 2,08$ | - | 0,977 | 9,0 | 8 |
| | П | $0,44 \pm 0,45$ | - | - | $-12,15 \pm 0,94$ | - | $-7,34 \pm 0,59$ | 0,994 | 4,7 | 8 |
| 1000 | | | | | | | | | | |
| 2. CH_3CN^{54} | П | 13,3 | - | - | -6,95 | - | - | - | - | -6 |
| 3. ДМФ ⁵⁴ | П | 4,76 | - | - | -5,40 | - | - | - | - | 6 |
| 4. OH_3OH^{54} | П | 6,10 | - | - | -7,00 | - | - | - | - | 6 |
| 5. H_2O | М, п | $5,13 \pm 0,04$ | $-5,63 \pm 0,14$ | $-1,53 \pm 0,13$ | - | - | - | 0,995 | 2,6 | 43 |
| | М | $5,19 \pm 0,04$ | - | - | $-6,17 \pm 0,09$ | $-2,79 \pm 0,13$ | - | 0,998 | 2,0 | 19 |
| | М | $5,14 \pm 0,07$ | - | - | $-5,94 \pm 0,16$ | - | $-1,09 \pm 0,09$ | 0,994 | 3,7 | 19 |
| | П | $5,30 \pm 0,30$ | - | - | $-5,41 \pm 0,76$ | $-7,10 \pm 0,85$ | - | 0,958 | 8,2 | 18 |
| | П | $5,17 \pm 0,03$ | - | - | $-5,09 \pm 0,07$ | - | $-2,80 \pm 0,03$ | 0,998 | 2,0 | 18 |

Таблица 7

Корреляция данных по мономолекулярному разложению $\text{Ag}(\text{CN})_2\text{SCN}$ в ГФ и раотноре
 согласно уравнениям (2) и (3). Для обозначений см. табл. 4

| Средн | X | $\log k_0$ | ρ^0 | ρ_R^+ | $\rho_{I(X)}$ | $\rho_{R(X)}^0$ | $\rho_{R(X)}^+$ | R | s% | n |
|---|------|-----------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------|------|----|
| 1. ГФ ⁽⁵⁵⁾ | м, п | $0,18$ $\pm 0,07$ | $-1,414$ $\pm 0,015$ | $-1,353$ $\pm 0,121$ | - | - | - | 0,998 | 2,2 | 7 |
| | п | $0,10$ $\pm 0,02$ | - | - | $-1,320$ $\pm 0,150$ | $-1,895$ $\pm 0,238$ | - | 0,987 | 5,9 | 6 |
| | п | $0,04$ $\pm 0,03$ | - | - | $-1,323$ $\pm 0,065$ | - | $-1,287$ $\pm 0,069$ | 0,998 | 3,0 | 6 |
| | м, п | $0,06$ $\pm 0,04$ | $-5,44$ $\pm 0,16$ | $-6,00$ $\pm 0,14$ | - | - | - | 0,999 | 1,5 | 14 |
| 2. $(\text{CN})_2\text{SCN}$ (80 об. %)/ H_2O | м | $0,03$ $\pm 0,13$ | - | - | $-5,05$ $\pm 0,54$ | $-1,79$ $\pm 1,46$ | - | 0,998 | 1,9 | 4 |
| | м | $0,02$ $\pm 0,14$ | - | - | $-4,79$ $\pm 0,43$ | - | $-0,78$ $\pm 0,75$ | 0,998 | 2,0 | 4 |
| | п | $-0,08$ $\pm 0,57$ | - | - | $-7,23$ $\pm 1,98$ | $-14,81$ $\pm 3,46$ | - | 0,857 | 18,5 | 10 |
| | п | $-0,06$ $\pm 0,49$ | - | - | $-4,99$ $\pm 1,47$ | - | $-6,24$ $\pm 1,24$ | 0,890 | 16,5 | 10 |

Рис. 4.

Зависимость величин ρ° от ρ_c^- при кислотной диссоциации м- и п- замещенных фенолов в различных средах. Нумерация точек соответствует Табл. 5

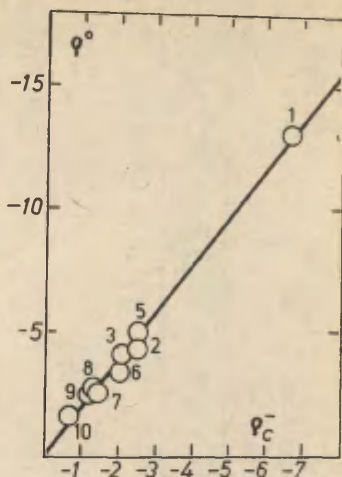


Рис. 5.

Зависимость величин $\rho_{I(x)}$ от $\rho_{R(x)}^-$ при кислотной диссоциации м- и п- замещенных фенолов в различных средах. Нумерация точек соответствует Табл. 5

- м- замещенные фенолы
- п- замещенные фенолы

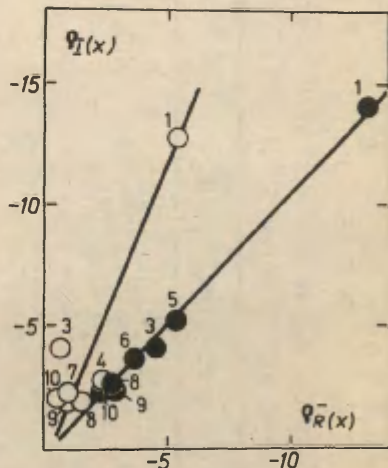


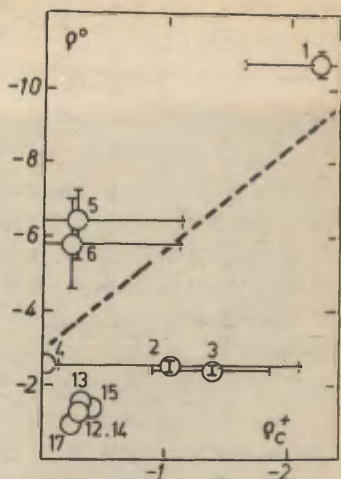
Таблица 8(продолжение)

| Серия | ρ_0 | γ | ρ | e | b | R^a | $s\%$ |
|----------|--|---|--|--|--|-------|-------|
| ρ_c | $\begin{matrix} -12,68 \\ \pm 1,71 \end{matrix}$ | $\begin{matrix} 13,51 \\ \pm 3,58 \end{matrix}$ | | | $\begin{matrix} 0,012 \\ \pm 0,010 \end{matrix}$ | 0,899 | 15,1 |
| | $\begin{matrix} -6,36 \\ \pm 0,75 \end{matrix}$ | $\begin{matrix} 3,92 \\ \pm 1,96 \end{matrix}$ | $\begin{matrix} 4,04 \\ \pm 6,45 \end{matrix}$ | | - | 0,928 | 14,5 |
| | $\begin{matrix} -6,40 \\ \pm 0,72 \end{matrix}$ | $\begin{matrix} 4,79 \\ \pm 0,91 \end{matrix}$ | - | $\begin{matrix} 0,050 \\ \pm 0,056 \end{matrix}$ | - | | 14,0 |
| | $\begin{matrix} -6,36 \\ \pm 0,74 \end{matrix}$ | $\begin{matrix} 5,95 \\ \pm 1,56 \end{matrix}$ | - | - | $\begin{matrix} 0,0033 \\ \pm 0,0045 \end{matrix}$ | 0,930 | 14,3 |

^a Коэффициент корреляции
 $\sigma s\% = (s/\Delta_{\max}) 100$ где s - стандартное отклонение, Δ_{\max} - максимальное изменение коррелируемого параметра.

Рис. 6.

Зависимость величин ρ^0 от ρ_c^+ при кислотной диссоциации м- и п- замещенных бензойных кислот в различных средах. Нумерация точек соответствует Табл.4.



По всей видимости, с учетом ошибок определения величин ρ , то же самое можно утверждать и для серии кислотной диссоциации замещенных бензойных кислот (см. рис. 7). В этом случае $\rho^0 = (3,1 \pm 0,6) - (2,6 \pm 0,7) \rho_c^+$. Видно, что в данной серии, при переходе от среды к среде, в основном меняется чувствительность к индукционному эффекту, при малом и практически постоянном вкладе резонансной составляющей.

Известный интерес представляет зависимость ρ -параметров от различных характеристик сольватационной способности растворителей в рамках общего уравнения³¹ для учета сольватационных эффектов на физико-химические свойства растворенных частиц. К сожалению, ввиду крайне ограниченного числа статистически различных значений ρ^* (ГФ, ДМСО и гидроксильные растворители при диссоциации XCOOH) для алифатических рядов такой анализ пока неосуществим.

Формально более представительные, хотя и не всегда равноценные данные имеются для серий кислотной диссоциации AgOH и AgCOOH .

Результаты их статистического анализа в рамках частных вариантов уравнения³²

$$A = A_0 + yY + pP + eE + bB \quad (4)$$

где $Y = (\xi - 1)/(\xi + 2)$ и $P = (n^2 - 1)/(n^2 + 2)$ полярность и поляризуемость растворителя, соответственно; E^{33} и B^{34} - электрофильность и нуклеофильность среды, соответственно, A и A_0 в данном случае параметры типа ρ в данной и стандартной средах, приведены в табл. 8.

Видно, что в обоих случаях, доминирующим влияющим фактором на ρ является полярность (Y) растворителя; влияние электрофильных свойств несколько менее важно. Еще меньше вклад фактора поляризуемости, в то время как фактором нуклеофильности вообще можно пренебрегать.

Приложения

I. Относительная основность аминов $R_1R_2R_3N: \Delta\Delta G(R_1R_2R_3N) = \Delta G(R_1R_2R_3N) - \Delta G(\text{Me}_3N)$ в ГФ (ккал/моль)^a.

1. H, H, H: - 23,3(35); 2. H, H, Me: - 10,8(35); 3. H, H, Et: - 8,2(36); 4. H, H, Pr: - 7,6(37); 5. H, H, Bu: - 7,0(37); 6. H, H, i-Pr: - 6,6,(37); 7. H, H, i-Bu: - 6,7(37); 8. H, H, sec-Bu: - 5,5(37); 9. H, H, t-Bu: - 3,9(38); 10. H, Me, Me: - 4,7(37); 11. H, Et, Et: 0,2(36); 12. H, Pr, Pr: 2,3(37); 13. H, i-Pr, i-Pr: 4,5(37); 14. H, Bu, Bu: 3,1(37); 15. H, Me, Et: - 2,1(36); 16. H, \diamond : - 2,1(38); 17. H, \square : - 0,3(38); 18. H, \square : 0,8(38); 19. Me, Me, Me: 0(δ); 20. Me, Me, Et: 2,3(36); 21. Me, Et, Et: 4,5(36); 22. Et, Et, Et: 6,4(39); 23. Pr, Pr, Pr: 9,0(37); 24. Me, \square : 4,2(36); 25. H, H, CH_2CF_3 : - 24,6(39); 26. H, H, $\text{CH}_2\text{CF}_2\text{H}$: - 15,8(36); 27. H, H, $(\text{CH}_2)_2\text{CF}_3$: - 13,1(36); 28. H, H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{F}$: - 11,9(36);

29. H,H,(CH₂)₃CF₃: -10,1(36); 30. H,Me,CH₂CF₃:
 -13,9(36); 31. Me,Me,CH₂CF₃: - 9,1(36); 32. Me,Me,NH₂:
 - 4,8(36); 33. Me,Me, HCO: - 12,3(36); 34. H,H,c-Hex:
 -3,7(40); 35. H,H,Ph: - 13,3(40); 36. H,Me,Ph:-7,1(40);
 37. H,Et,Ph: - 4,8(21); 38. Me,Me,Ph: - 1,6(21);
 39. Me,Et,Ph:1,0(21); 40. Et,Et,Ph:2,7(21); 41. H,H,
 CH₃CO: - 19,9(21); 42. Me,Me,CH₃CO: - 8,3(40);
 43. H,H,NH₂: - 16,4(40); 44. H,Me,CH₂CN: - 17,4(41);
 45. Me,Me,CH₂CN: - 12,9(41); 46. F,F,F: - 80(42);
 47. H,H,HCO: - 27,2(41)

2. Относительная кислотность спиртов ХОН: $\Delta\Delta G(\text{ХОН}) = \Delta G(\text{ХОН}) - \Delta G(\text{H}_2\text{O})$ в ГФ (ккал/моль)^B

1. H:O(6); 2. Me:-160(7°); 3. Et:-18,0(7°); 4. i-Pr:
 -19,5(7); 5. T-Bu:-20,3(7); 6. t-BuCH₂:-21,6(7);
 7. (t-Bu)₂CH:-23,3(7); 8. (t-Bu)₃C:-26,3(7);
 9. CH₂CH₂F:20(41); 10. CH₂CHF₂:26(41); 11. CH₂CF₃:
 -32,5(41); 12. OH:-35(r); 13. Cl:-49(r) 14. CH₃CO:50(45)
 15. NO₂:-65(r); 16. F:-53(r).

3. Относительная кислотность карбоксильных кислот ХСООН:
 в ГФ $\Delta\Delta G(\text{ХСООН}) = \Delta G(\text{ХСООН}) - \Delta G(\text{CH}_3\text{COOH})$ в ккал/моль)^Д

1. H: - 3,2(46); 2. Me:O(6); 3. Et: - 1,2(46); 4. Pr:
 - 2,0(46); 5. CH₂F: - 10,8(45); 6. CHCl₂: - 19,8(45);
 7. CH₂Br: - 13,9(45); 8. CHF₂: - 18,0(45); 9. CHCl₂:
 - 19,8(45); 10. CF₃: - 25,2(45).

4. Относительная кислотность замещенных бензойных кислот¹²
 $\Delta\Delta G(\text{R} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4\text{---COOH}) = \Delta G(\text{R} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4\text{---COOH}) - \Delta G(\text{C}_6\text{H}_5\text{---COOH})$
 в ГФ при 600°K (в ккал/моль)^е

1. M-NH₂:1,6; 2. M-CH₃:0,7; 3. M-OCH₃:-0,5; 4. M-OH:-
 -1,3; 5. M-F:-4,9; 6. M-Cl:-4,7; 7. M-CN:-10,2;
 8. M-NO₂:-9,6; 9. H:O(6); 10. M-CH₃:1,1; 11. M-OCH₃:
 0,8; 12. M-F:-2,9; 13. M-Cl:-4,4; 14. M-CN:-10,9;
 15. M-NO₂:-11,7; 16. M-NH₂:2,3.

5. Относительная кислотность замещенных фенолов¹²

$$\Delta\Delta G(\text{C}_6\text{H}_4(\text{R})-\text{OH}) = \Delta G(\text{C}_6\text{H}_4(\text{R})-\text{OH}) - \Delta G(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}) \text{ в ГФ при } 600^\circ\text{К. (в ккал/моль)}^{\text{Ж}} \text{ R}$$

1. М-NH₂: 0,9; 2. М-CH₃: 0,4; 3. М-OCH₃: -1,5; 4. М-OH: 5,0;
 5. М-F: -5,8; 6. М-Cl: -7,9; 7. М-CN: -14,3; 8. М-NO₂: -15,7;
 9. Н: 0(0); 10. П-NH₂: -4,0; 11. П-CH₃: 1,2;
 12. П-OCH₃: 0,7; 13. П-F: -2,7; 14. П-COOH: -13,6;
 15. П-CHO: -16,7; 16. П-CN: -17,8; 17. П-NO₂: -21,9;

6. Относительная основность пиридинов³⁶

$$\Delta\Delta G(\text{R-C}_5\text{H}_4\text{N}) = \Delta G(\text{R-C}_5\text{H}_4\text{N}) - \Delta G(\text{C}_5\text{H}_5\text{N}) \text{ в ГФ (в ккал/моль)}^{\text{В}}$$

1. М-Cl: -5,8; 2. М-CF₃: -7,8; 3. М-CN: -10,7; 4. Н: 0(0);
 5. П-CH₃: 4,1; 6. П-OMe: 6,9; 7. П-F: -3,5; 8. П-Cl: -2,8;
 9. П-CF₃: -7,6; 10. П-CN: -9,9; 11. П-NO₂: -11,3.

Примечания:

^а Данные приведены в следующем порядке:
 порядковый номер; R₁; R₂; R₃; $\Delta\Delta G(\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{N})$; ссылка.
 $\Delta G(\text{Me}_3\text{N}) = 223,1$ ³⁷
^б по определению.

^в Данные приведены в следующем порядке:
 порядковый номер; X; $\Delta\Delta G(\text{XOH})$; ссылка. $\Delta G(\text{H}_2\text{O}) = 390$
 ккал/моль ⁴³.

^г Термохимический расчет ⁴⁴

^д Данные приведены в следующем порядке:
 порядковый номер; X, $\Delta\Delta G(\text{XCOOH})$; ссылка. $\Delta G(\text{CH}_3\text{COOH}) =$
 $= 340$ ккал/моль ⁴⁶.

^г Данные приведены в следующем порядке: (вместе с указанием положения - м- или п-, в фенильном ядре):
 $\Delta\Delta G(\text{ArCOOH})$; $\Delta G(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}) = 332,8$ ккал/моль ¹².

² Данные приведены в следующем порядке: R: $\Delta\Delta G(\text{ArOH})$.
 $\Delta G(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}) = 342,7$ ккал/моль¹².

³ Данные приведены в следующем порядке: R:
 $\Delta\Delta G(\text{RC}_5\text{H}_4\text{N})$; $\Delta G(\text{C}_5\text{H}_5\text{N}) = 214,7$ ккал/моль³⁶.

Л и т е р а т у р а

1. К.Б.Яцимирский, Термохимия комплексных соединений, М., изд. АН СССР, 1951.
2. Н.А.Измайлов, Электрохимия растворов, М., "Химия", 1966.
3. R.T.McIver, Rev. Sci.Instr., 1970, 11, 555.
4. P.Kebarle, "Ions and Ion Pairs in Organic Reactions", M.Szwarc, Ed., Wiley-Interscience, N.Y., 1972, Chapter 2.
5. J.I.Brauman, L.K.Blair, J.Amer.Chem.Soc., 1971, 93, 3911.
6. E.M.Arnett, Accounts of Chem. Rec., 1973, 6, 404.
7. R.T.McIver, Jr., Fourth Conf. on LER, 9-12 Jan."1974, San Juan, Abstracts of Papers.
8. P.Kebarle, Fourth Conf. on LER, 9-12 Jan. 1974., San Juan, Abstracts of Papers.
9. P.Kebarle, "Ion Molecule Reactions", J. L. Franklin, Ed., Plenum Pres, N.Y. 1972, Chapter 7.
10. P.Kebarle, M.Arshadi, J.Scarborough, J.Chem.Phys., 1968, 49, 817.
11. R.W.Taft, C.A.Grob, J.Amer.Chem.Soc., 1974, 96, 1236.
12. R.Yamdagni, T.B.McMahon, P.Kebarle, Fourth Conf. on LER, 9-12 Jan. 1974, San Juan, Abstracts of Papers.
13. R.T.McIver, J.H.Silver, Fourth Conf. and LER, 9-12 Jan. 1974, San Juan, Abstracts of Papers.
14. Р.У.Тафт, мл., гл. 13 в кн. "Пространственные эффекты в органической химии", ред.М.Ньюман, М., ИИЛ, 1960.
15. H.K.Hall, Jr., J.Amer.Chem.Soc., 1957, 79, 5441.
16. E.Folkers, O.Rundquist, J.Org.Chem., 1964, 29, 830.
17. P.R.Wells, S.Ehrenson, R.W.Taft, Progr.Phys.Org.Chem., 1968, 6, 147.

19. Таблицы констант равновесий и скоростей гетеролитических реакций органических соединений, Вып. I, Диссоциация ОН-кислот по схеме Бренстеда, под. ред. В.А.Пальма, в печати.
20. F.M.Jones, III, Ph.D. Dissertation, University of Pittsburgh, 1971.
21. R.Yamdagni, P.Kebarle, J.Amer.Chem.Soc., 1973, 95, 3504.
22. E.M.Arnett, in Proton Transfer Reactions, Ed. by, E.Caldin and V.Gold, Chapman, Hall, Ltd., в печати
23. И.А.Коппель, М.М.Карельсон, В.А.Пальм, Реакц.способн. орг.соедин., 1973, 10, вып.2(36), 497.
24. Б.И.Истомин, В.А.Пальм, Реакц.способн.орг.соедин., 1973, 10, вып.2(36), 583.
25. В.А.Пальм, Т.О.Пюсса, В.М.Нуммерт, И.В.Тальвик, Реакц. способн.орг.соедин., 1973, 10, вып. I(35), 243.
26. И.А.Коппель, М.М.Карельсон, В.А.Пальм, Реакц.способн. орг.соедин., 1974, 11, вып. I(39), 99.
27. В.Н.Кондратьев, (ред.), Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону, Наука, М., 1974.
28. А.Ф.Капустинский, И.А.Маколкин, Л.И.Кришталлик, К.физ.химии, 1974, 21, 125.
29. M.Taagepera, W.G.Henderson, R.T.C.Brownlee, J.L.Beauchamp, D.Holtz, R.W.Taft, J.Amer.Chem.Soc., 1972, 94, 1369.
30. R.Yamdagni, P.Kebarle, J.Amer.Chem.Soc., 1973, 95, 4050.
31. И.А.Коппель, В.А.Пальм, Реакц.способн.орг.соедин., 1971, 8, вып. I(27), 291.
32. I.A.Koppel, V.A.Palm, в книге: N.B.Chapman, J.Shorter (Eds), "Advances in Linear Free Energy Relationships", Plenum Press, London, 1972, Chapter V.
33. И.А.Коппель, А.И. Паю, Реакц.способн.орг.соедин., 1974, 11, вып. I(39), 139.
34. И.А.Коппель, А.И.Паю, Реакц.способн.орг.соедин., 1974, 11, вып. I(39), 121.
35. J.P.Briggs, R.Yamdagni, P.Kebarle, J.Amer.Chem.Soc., 1972, 94, 5128.
36. М.Таагерера, R.W.Taft, личное сообщение в январе 1974 года.

37. D.H.Aue, H.M.Webb, M.T.Bowers, J.Amer.Chem.Soc., 1972, 94, 4726.
38. E.M.Arnett, F.M.Jones, III, M.Taagepera, W.G.Henderson, J.L.Beauchamp, D.Holtz, R.W.Taft, J.Amer.Chem.Soc., 1972, 94, 4723.
39. D.H.Aue, H.M.Webb, M.T.Bowers, Fourth Conf. an LER, Jan 9-12, 1974, San Juan, Abstracts of Papers.
40. R.W.Taft в книге: "Proton Transfer Reactions", Ed.by E.Caldin, and V.Gold, Chapman Hall, Ltd., London, в печати.
41. J.L.Beauchamp, личное сообщение в октябре 1974 года.
42. D.Holtz, J.L.Beauchamp, W.G.Henderson, R.W.Taft, Inorg. Chem., 1971, 10, 201.
43. J.I.Brauman, J.R.Eyler, L.K.Blair, M.J.White, M.B.Comisarow, R.C.Smyth, J.Amer.Chem.Soc., 1971, 93, 6360.
44. Наши расчеты исходя из термодинамических данных^{I, 27}.
45. K.Hiraoka, R.Yamdagni, P.Kebarle, J.Amer.Chem.Soc., 1973, 95, 6833.
46. R.Yamdagni, P.Kebarle, J.Amer.Chem.Soc., 1973, 95, 4050.
47. J.L.Beauchamp, Ann.Rev.Phys.Chem., 1971, 22, 527.
48. J.Long, M.S.B.Munson, J.Amer.Chem.Soc., 1973, 95, 2427.
49. J.L.Beauchamp, J.Amer.Chem.Soc., 1969, 91, 5925.
50. A.Johansson, P.Kollman, J.F.Liebman, S.Rothenburg, J.Amer.Chem.Soc., 1974, 96, 3750.
51. J.L.Beauchamp, R.C.Dunbar, J.Amer.Chem.Soc., 1970, 92, 1477.
52. M.A.Haney, J.L.Franklin, J.Chem.Phys., 1969, 50, 2028.
53. Y.Yukawa, Y.Tsuno, M.Sawada, Bull.Chem.Soc. Japan, 1966, 39, 2274.
54. C.D.Ritchie, G.H.Megerle, J.Amer.Chem.Soc., 1967, 89, 1447.
55. M.R.Bridge, D.H.Davies, A.MacColl, R.A.Ross, B.Stephenson, O.Banjoko, J.Chem.Soc., B, 1968, 805.

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ. Том XI.
Вып. 4 (42). Июль 1975. На русском языке. Ответственный
редактор В. Палым. Тартуский государственный университет.
ЭССР, г. Тарту, ул. Кликколи, 18. Сдано в печать 11.07.75.
Бумага печатная № 2. Печатных листов 16,0 (условных
14,88). Учетно-изд. листов 12,22. Тираж 400. Зак. № 974.
МВ 06228. Типография ТГУ. ЭССР, г. Тарту, ул. Пялсони, 14.
Цена 1 руб.